Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution einiger ungesättigter cyklischer Ketone, Ketonderivate und einiger Fulgide.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

vorgelegt von

Siegfried Seydel

aus **Crimmitschau** i. Sa.

Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1909.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Hantzsch und **Beckmann.**

Leipzig, den 23. Juli 1909.

Der Procancellar.

Rohn.

Meinen lieben Eltern.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. H. Stobbe im Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. H. Stobbe,

für die mir bei Ausführung der Untersuchungen gewährte Unterstützung und für das mir in reichem Maße bewiesene Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545810_0042

Inhaltsverzeichnis.

Seite

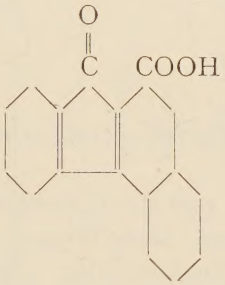
1. Über die Farbe und Konstitution ungesättigter cyklischer Ketonsäuren und ihrer Derivate 9
A. Allgemeiner Teil 9
B. Experimenteller Teil 57
I. Die Chrysoketonkarbonsäure und ihre Derivate . . . 57
II. Das Dibromindon 67
III. Die Phenylindonessigsäure und ihre Derivate 67
IV. Die 9-Ketofluoren-4-karbonsäure und ihre Derivate . . 74
V. Die Diphenylenketondikarbonsäuren und ihre Derivate . 80
VI. Die 9-Ketofluoren-2-karbonsäure und ihre Derivate . . 81
VII. Optische Untersuchungen 85
VIII. Verhalten der Hydrazone gegen Natronlauge, Ammoniak und Schwefelsäure 88
2. Farbenvergleich zwischen analog konstituierten Phenyl- und Styrylfulgiden 91
A. Allgemeiner Teil 91
B. Experimenteller Teil 95
I. Das Cinnamenylitakonsäureanhydrid 95
II. Die α-Phenyl-δ-styrylfulgensäuren und Fulgide 95
III. Die αα-Dimethyl-δ-styrylfulgensäuren und Fulgide . . . 99
Anhang: Die Isomerie des weißen und des gelben Oktatetrens . 104

1. Die Farbe und Konstitution ungesättigter cyklischer Ketonsäuren und ihrer Derivate.

A. Allgemeiner Teil.

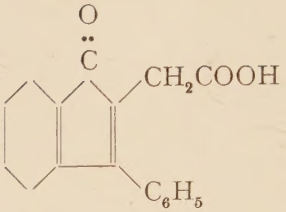
I.

Die von H. Stobbe und W. Keding[1]) beschriebene Chrysoketonkarbonsäure

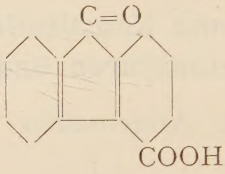


ist bordeauxrot, ihr Äthylester ist hellgelb. Da nun eine so große Farbdifferenz zwischen einer Karbonsäure und ihrem Ester bisher noch nicht beobachtet worden ist, habe ich auf Veranlassung von Herrn Professor Stobbe diesen Fall näher studiert und gleichzeitig festzustellen versucht, ob ähnliche Erscheinungen auch bei anderen analog konstituierten Verbindungen zu beobachten sein würden. Ich untersuchte daher in dieser Richtung die folgenden größtenteils bereits bekannten Verbindungen: Chrysoketonkarbonsäure und Äthylester, Phenylindonessigsäure

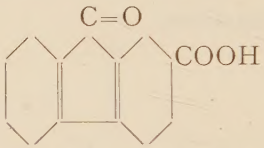
[1]) H. Stobbe, Berl. Ber. **40**, 476 (1907).



und Methylester, 9-Ketofluoren-4-karbonsäure



und Äthylester, 9-Ketofluoren-2-karbonsäure



und Äthylester, Diphenylketondikarbonsäure[1]) und Äthylester.

Die Farbnuance und die Farbdifferenz aller dieser Verbindungen wurde auf zwei Wegen bestimmt: 1. durch photographische Aufnahme der Absorptionsspektra am Vogelschen Spektrographen,[2]) 2. durch Bestimmung der Extinktionskoeffizienten am Königschen Spektralphotometer, in der Neukonstruktion von Martens-Grünbaum, für die blaue Quecksilberlinie von der Wellenlänge $\lambda = 436$.

Das Ergebnis dieser Versuche ist in folgender Tabelle angegeben, in deren letzter Spalte die Molekularextinktionen

$$A = \frac{\text{Extinktionskoeffizient}}{\text{Konzentration}}$$

angegeben sind.

---

[1]) Anm.: Die Konstitution steht nicht fest, eine COOH-Gruppe befindet sich in 2-Stellung.

[2]) Vogel, Handbuch der Photographie II, 215.

Ketosäure resp. Ester	Konzentration	Lösungsmittel	Körperfarbe	Lösungsfarbe	λ Beginn der Absorption	λ_1 Beginn der Totalabsorption	Molekulare Extinktion
Phenylindonessigsäure	$^n/_{500}$	Chloroform	orangegelb	gelb	530	451	660,8
Methylester	$^n/_{500}$	„	gelb	hellgelb	518	440	677,6
9-Ketofluoren-4-karbonsäure	$^n/_{500}$	Chloroform	zitronengelb	schwach gelb	—	—	33,6
Äthylester	$^n/_{500}$	„	„	„ „	—	—	30,5
9-Ketofluoren-2-karbonsäure	$^n/_{500}$	Alkohol	goldgelb	gelb	—	—	147,2
Äthylester	$^n/_{500}$	„	hellgelb	„	—	—	84,3
Diphenylenketondikarbonsäure	$^n/_{3000}$ [1]	Alkohol	schwefelgelb	schwach gelb	—	—	223
Äthylester	$^n/_{500}$	„	goldgelb	hellgelb	—	—	388
Chrysoketonkarbonsäure	$^n/_{500}$	Cumol	bordeauxrot	rot	525	450	—
Äthylester	$^n/_{500}$	„	gelb	gelb	513	439	—

[1]) Diese Säure ist so schwer löslich, daß in diesem speziellen Falle eine so geringe Konzentration gewählt werden mußte.

Aus dieser Zusammenstellung folgt, daß bei den Fluorenonkarbonsäuren zwischen der Wasserstoff- und Alkylverbindung kein großer Farbunterschied besteht, daß dagegen bei der Phenylindonessigsäure und vor allem bei der Chrysoketonkarbonsäure, wie oben bereits erwähnt, eine große Farbdifferenz vorhanden ist.

Nach einer von Hantzsch[1]) aufgestellten Farbtheorie soll nun zwischen einer Säure und ihrem normalen Ester kein Farbunterschied existieren und jede Farbdifferenz zwischen den genannten Verbindungen eine Konstitutionsverschiedenheit zur Ursache haben.

Solche Konstitutionsänderungen lassen sich nun nach einer von Hartley[2]) bereits 1879 aufgefundenen Methode, die in jüngster Zeit sowohl von Baly und Desch als auch von Hantzsch verwertet worden ist, in ausgezeichneter Weise bestimmen. Diese Methode besteht darin, daß Lösungen von bestimmter Konzentration optisch untersucht werden und zwar durch photographische Aufnahme der Absorptionsspektren der Lösungen. Ich habe die Absorptionen nur für das sichtbare Spektrum bestimmt und zwar mit Hilfe des kleinen Vogelschen Spektrographen.

Als Lichtquelle verwandte ich eine Nernstlampe, deren Spektrum sich von der Wellenlänge 600 $\mu\mu$ im Rot bis zur Wellenlänge 390 $\mu\mu$ im Violett ausdehnte.

Nach den auf diese Weise erhaltenen Photographien habe ich „Molekularvibrationskurven“ gezeichnet, indem ich die Schwingungszahlen als Abszissen, die Logarithmen der Schichtendicken der Lösung als Ordinaten eintrug.

Die hierbei erhaltenen Resultate finden sich auf den folgenden vier Figuren:

Auf Figur I: die Kurven für die 9-Ketofluoren-4-karbonsäure, ihren Ester und für Fluorenon;

auf Figur II: die Kurven für die 9-Ketofluoren-2-karbonsäure, ihren Ester und für Fluorenon;

[1]) A. Hantzsch, Berl. Ber. **39**, 3080 (1906).

[2]) Hartley, J. Lond. Chem. Soc. **47**, 685 (1885).

auf Figur III: die Kurven für Phenylindonessigsäure, ihren Ester und für Fluorenon;

auf Figur IV: die Kurven für die Chrysoketonkarbonsäure, ihren Ester und für Fluorenon:

Aus diesen Zeichnungen ersieht man folgendes:

1. Die Kurven von 9-Ketofluoren-4-karbonsäure und deren Äthylester sind identisch.

2. Die Kurven von 9-Ketofluoren-2-karbonsäure und deren Äthylester sind parallel zu einander verschoben.

3. Die Kurven von Phenylindonessigsäure und des Methylesters derselben sind ziemlich beträchtlich aber parallel zu einander verschoben.

4. Die Kurven der Chrysoketonkarbonsäure und ihres Äthylesters sind verschieden und nicht parallel.

Wenn die Spektra einer Wasserstoffverbindung und ihres Methylderivates identisch sind, so ist man nach Hartley[1]) berechtigt, die Konstitution beider für gleich zu halten.

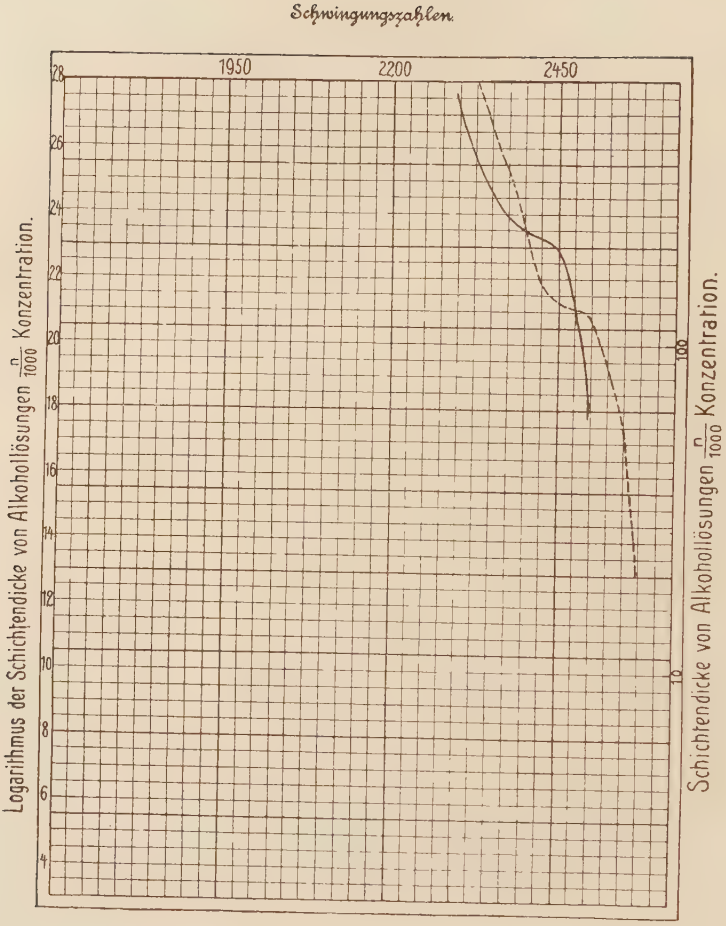
Hantzsch erweiterte diese Regel (s. pag. 12) später dahin, daß auch bei einer geringen Verschiebung der parallel verlaufenden Kurven auf eine gleichbleibende Konstitution zwischen Säure und Ester geschlossen werden könne.

Nach diesen Anschauungen sind obige Resultate wie folgt zu deuten:

Die 9-Ketofluoren-4-karbonsäure und ihr Ester haben gleiche Konstitution, ebenso die 9-Ketofluoren-2-karbonsäure und ihr Ester. Dasselbe gilt für die Phenylindonessigsäure und deren Ester, da auch hier bei sehr verschiedener Lage der Kurven ein Parallelismus abgeleitet werden kann. Zwischen der Chrysoketonkarbonsäure und ihrem Ester scheint dagegen auf den ersten Blick eine Verschiedenheit obzuwalten.

Bei allen diesen Kurven fällt zunächst auf, daß sie an einer bestimmten Stelle einen Knick oder eine Ausbuchtung

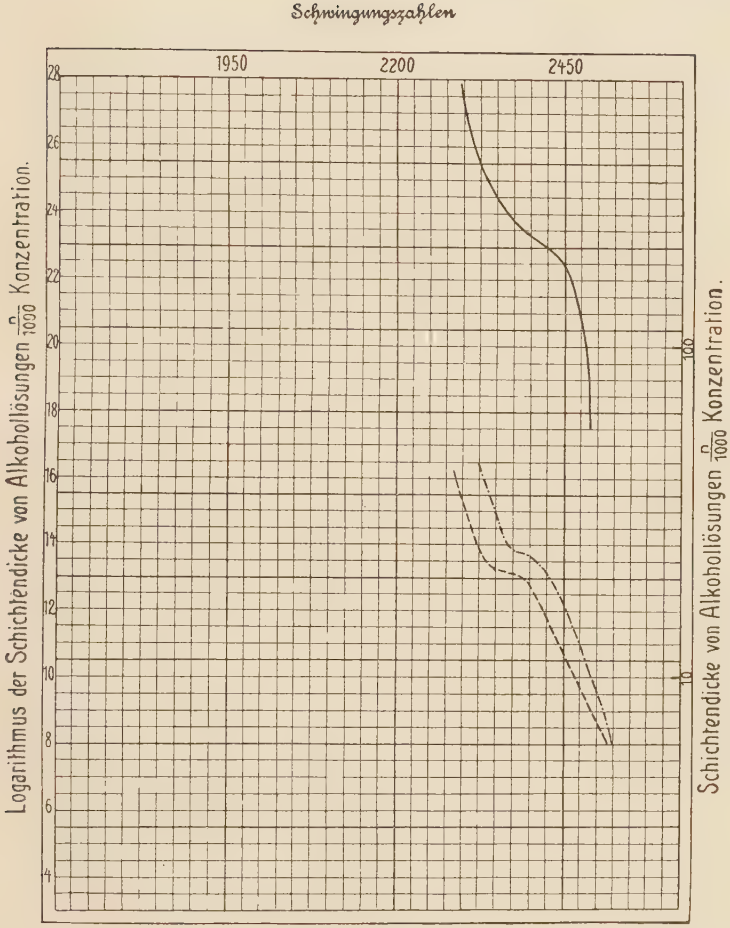
[1]) Hartley, Phil. Trans. Roy. Soc. **170** [I], 257 (1879).



Figur I.

——— Fluorenon

------ { 9 Ketofluoren 4 karbonsäure
9 Ketofluoren 4 " äthylester.

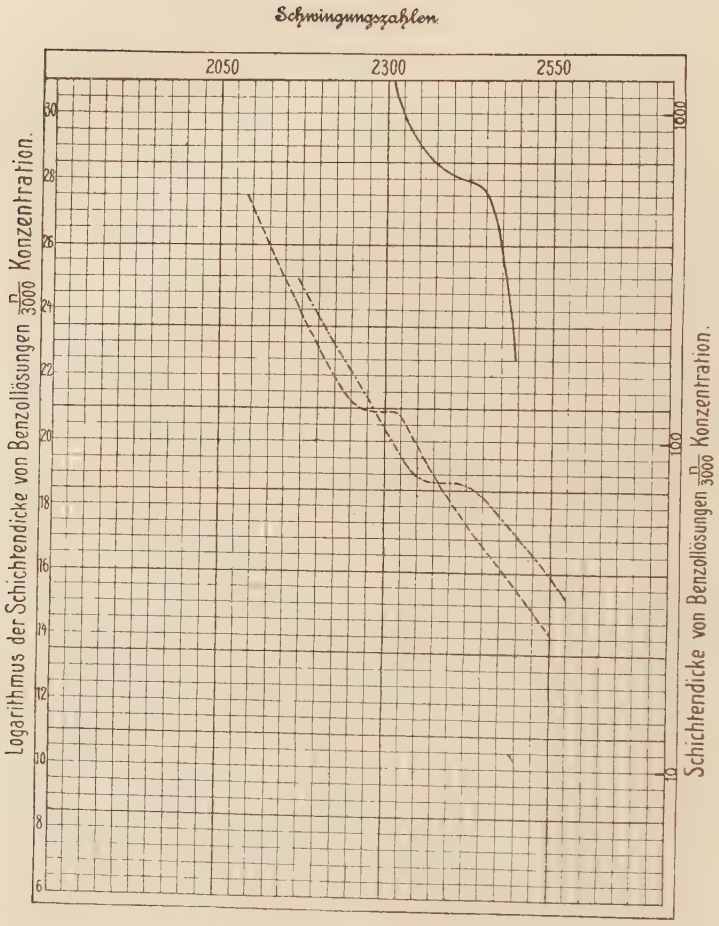


Figur II.

_____ Fluorenon

_ _ _ _ _ _ 9 Ketofluoren 2 karbonsäure

_ _ _ _ _ _ 9 " " 2 " äthylester.

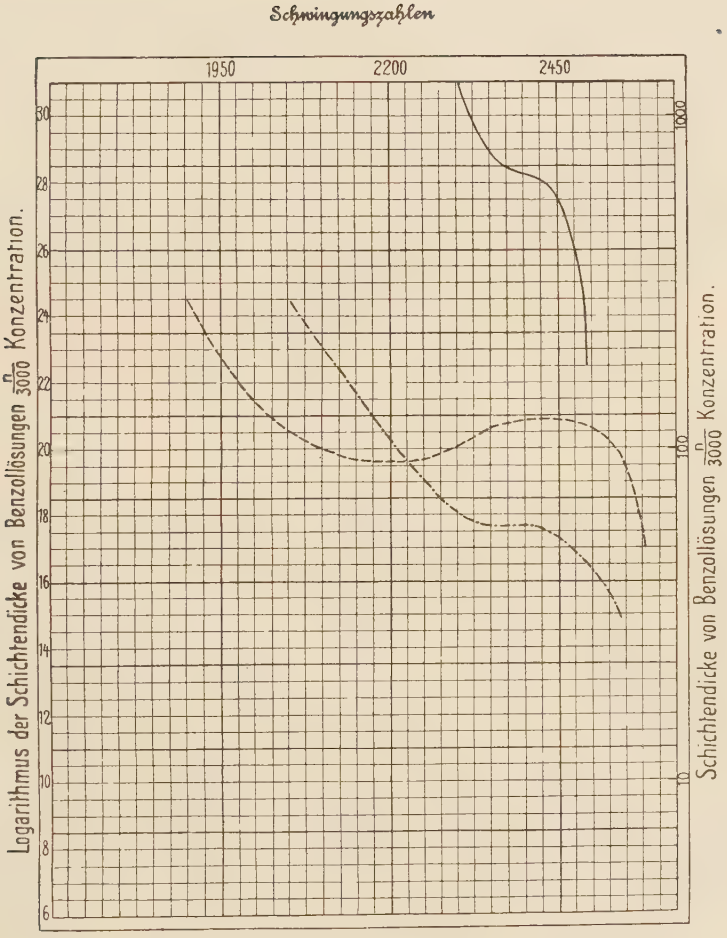


Figur III.

——— Fluorenon

------ Phenylindonessigsäure

-·-·-·- " " methylester.



Figur IV.

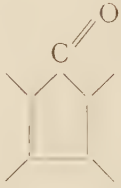
_____ Fluorenon

_ _ _ _ _ Chrysoketonkarbonsäure

_ . _ . _ Chrysoketonkarbonsäureäthylester.

haben, oder mit anderen Worten, daß selektive Absorption vorliegt, wenn man darunter nach Kayser[1]) versteht, daß in solchem Falle bestimmte Teile des Spektrums erheblich mehr geschwächt sind, als die Nachbarteile. Diese Stelle liegt immer ziemlich nahe dem Ende des sichtbaren Spektrums nach dem Ultraviolett hin.

Man ist daher berechtigt, den immer auftretenden Knick oder die Ausbuchtung der charakteristischen, allen Verbindungen gemeinsamen Gruppe des Fluorenons



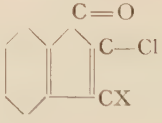
zuzuschreiben. Um hierfür einen Anhalt zu bekommen, habe ich daher die Absorptionskurve dieses von Stobbe als „Halbchinoid“[2]) aufgefaßten Ketons bestimmt. In der Tat zeigte auch sie das charakteristische Merkmal. Man sieht hieraus also, daß auch die „halbchinoiden“ Substanzen in ihren Absorptionskurven ebenso bestimmte Eigentümlichkeiten haben, wie dies von Hartley, Dobbie und Lander[3]) und auch von Hantzsch für die wahren Chinonkörper nachgewiesen worden ist.

Alle von mir untersuchten Körper sind also halbchinoid im Sinne der oben aufgestellten Formeln. Der wirksamste Chromophor ist hier die chinoide Gruppe. Außer dieser

---

[1]) Kayser, Handbuch der Spektroskopie 1905, pag. 1.

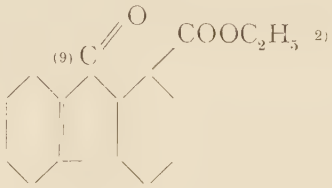
[2]) Anm.: Hantzsch und Zortmann brauchen ebenfalls die Bezeichnung „halbchinoid“ für Verbindungen vom Typus



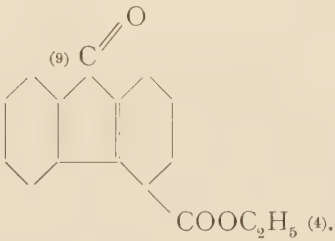
(J. Zortmann, Diss. Leipzig 1908, pag. 9).

[3]) Rep. Brit. Ass. 1903, 126—169.

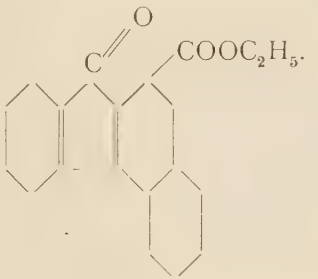
Gruppe kommen aber für alle diese Verbindungen noch weitere Chromophore in Betracht, einmal die Benzolkerne und zweitens die Karboxyl- bezw. Karboxäthylgruppe. Wie bei allen anderen Verbindungen wird auch in diesem Falle die Farbe einer Verbindung nuanciert durch die Anzahl und die Verteilung der Chromophore. Dies ergibt sich aus einem Vergleich meiner cyklischen Ketonkarbonsäuren und ihrer Ester. Betrachten wir zunächst die Ester, so sehen wir, daß der 9-Ketofluoren-2-karbonsäureester



tieferfarbig ist, als der 9-Ketofluoren-4-karbonsäureester



Die Farbe vertieft sich also mit der gegenseitigen Annäherung zweier Chromophore. Von noch tieferer Farbe als die beiden obigen Ester ist der Chrysoketonkarbonsäureester



Seine tiefe Farbnuance wird also zunächst zurückzuführen sein auf die Nähe der beiden Chromophore CO und $COOC_2H_5$, ferner aber auch auf das Hinzutreten eines neuen Benzolkernes zum Fluorenonreste. Diese Beziehung zwischen der Farbnuance und der gegenseitigen Stellung der Chromophore äußert sich in den Absorptionskurven der Ester nur durch eine mit der Farbvertiefung verbundene Verschiebung nach dem Rot, nicht aber in der sonstigen Gestalt der Kurven.

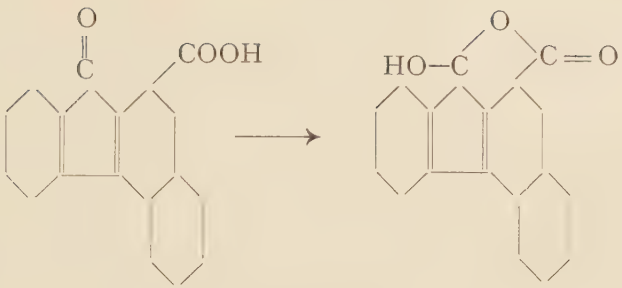
Vergleichen wir nun weiterhin die den Estern entsprechenden Säuren, so zeigt sich, daß hier dieselben Gesetzmäßigkeiten zwischen Farbe und gegenseitiger Lage der Chromophore obwalten, nur mit dem bemerkenswerten Unterschied, daß die Farbdifferenz zwischen den einfachen 9-Ketofluorenkarbonsäuren und der Chrysoketonkarbonsäure weit größer ist, als bei den entsprechenden Estern.

Dieser graduelle Unterschied findet sich auch wieder in den Absorptionskurven ausgeprägt. Auch hier rückt die Kurve bei jeder Farbvertiefung nach dem roten Ende hin, aber die Chrysoketonkarbonsäurekurve hat hier nicht mehr die gleiche Gestalt wie die beiden anderen Kurven.

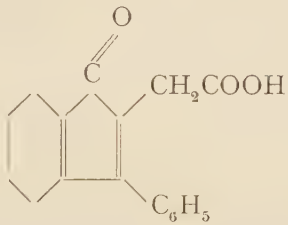
Ob diese Verschiedenheit nur durch die gegenseitige Stellung der Chromophore, oder durch eine besondere gegenseitige Beeinflussung der am stärksten benachbarten Chromophore zurückzuführen ist, läßt sich aus diesem einen Fall nicht ermitteln. Für eine gegenseitige Beeinflussung des freien Karboxyls und der Ketongruppe der Chrysoketonkarbonsäure spricht die Tatsache, daß der Ester diese Anomalie nicht aufweist.

Eine solche gegenseitige Beeinflussung kann nun nicht etwa durch eine Atomverschiebung im Sinne einer Laktonisierung[1])

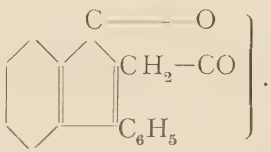
[1]) Stobbe, Berl. Ber. **40,** 3386 (1907).



gedeutet werden, da ein solches Lakton entweder farblos oder von viel hellerer Farbe sein würde, als die Chrysoketonkarbonsäure selbst. (Man vergleiche die orangerote Phenylindonessigsäure



und das farblose Phenylhydrindonlakton[1])



Vielmehr würde eine solche gegenseitige Beeinflussung etwa zu deuten sein mit Hilfe der von Werner aufgestellten Theorie der Residualaffinitäten ungesättigter Atomgruppen. Diese Restaffinitäten des Karboxyls und des Karbonyls könnten sich bei der Chrysoketonkarbonsäure an der Bildung eines komplexen Chromophors betätigen, welcher nunmehr wirksamer wäre als die unverbundenen Chromophore allein.

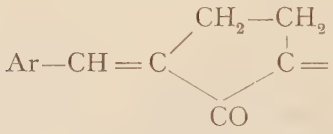
---

[1]) Vieweg, Diss., Leipzig 1902, p. 33.

II.

Nachdem L. Claisen und Ponder[1]) gezeigt hatten, daß sich das Dibenzalaceton und andere ungesättigte Ketone in konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Salzsäure mit intensiver Farbe lösen, und nachdem A. von Baeyer[2]) speziell die salzartigen Additionsprodukte an Dibenzalaceton und ähnliche Verbindungen eingehender untersucht hatte, haben sich viele andere Forscher[3]) mit der Konstitution dieser Verbindungen befaßt, ohne bisher eine endgültige Entscheidung in dieser Frage geliefert zu haben. Da nun bei allen diesen Arbeiten die Abhängigkeit der Farbe von der Zusammensetzung der Säureadditionsprodukte nicht berücksichtigt worden war, haben Stobbe und Härtel[4]) im vorigen Jahre gerade diese Beziehungen an zwei Reihen von Verbindungen, dem Dibenzalaceton, dem Dibenzalcyklopentanon und ihren Substitutionsprodukten eingehender studiert.

$$Ar \cdot CH = CH—CO—CH = CH—Ar$$ (Dibenzalaceton)



(Cyklopentanon).

[1]) Claisen u. Ponder, Ann. Chem. **223,** 142 (1884).

[2]) A. v. Baeyer, Berl. Ber. **34,** 2696, 3612 (1901).

[3]) A. Werner, Berl. Ber. **34,** 3300 (1901); Ann. Chem. **322,** 296 (1902); A. v. Baeyer, Berl. Ber. **34,** 2696 (1901); Zincke u. Mühlhausen, Berl. Ber. **36,** 132 (1903); Vorländer u. Mumme, Berl. Ber. **36,** 1470 (1903); Roninklijke, Acad. van Wetenschappen te Amsterdam (1903 Mai,), S. 13—17; Thiele u. Straus, Berl. Ber. **36,** 2375 (1903); Vorländer u. Hayakawa, Berl. Ber. **36,** 3528 (1903); Vorländer u. Siebert, Berl. Ber. **37,** 3364 (1904); Vorländer u. Tubandt, Berl. Ber. **37,** 1653 (1904); F. Straus, Berl. Ber. **37,** 3277 (1904); Rosenbaum u. Levy, Berl. Ber. **37,** 3662 (1904); Zincke u. Mühlhausen, Berl. Ber. **38,** 752 (1905); A. v. Baeyer, Berl. Ber. **38,** 582 (1905); Vorländer, Berl. Ber. **37,** 3364 (1904); Ann. Chem. **341,** 1 (1905); Ann. Chem. **345,** 155 (1906); A. Hantzsch u. O. Denstorff, Ann. Chem. **349, 1** (1906); F. Straus u. O. Ocker, Berl. Ber. **31,** 2977 (1906); Thiele u. Straus, Berl. Ber. **36,** 2375 (1903); R. Anschütz u. Montfort, Ann. Chem. **284,** 1 (1895).

[4]) R. Härtel, Diss., Leipzig 1908.

Sie stellten durch genaue optische Messungen (photographische Aufnahmen der Absorptionsspektren) folgendes fest:

1. Die Farbe der festen Salze variiert mit der Anzahl der addierten Säuremoleküle. Die Salze mit 2 Äquivalenten Säure sind tieferfarbig, als die mit einem Äquivalent Säure.

2. Die Farbe der Salze hängt ab von der Konstitution, d. h. von der Zusammensetzung der Aryle. So ist z. B. das Sulfat des Dibenzalacetons orange, das des Dipiperonalacetons blau. Das Sulfat des Dibenzalcyklopentanons ist orangerot, das des Dipiperonalcyklopentanons ist blau.

3. Die Salze der Cyklopentanonderivate sind immer von tieferer Farbe, als die Salze der korrespondierenden Dibenzalacetonderivate.

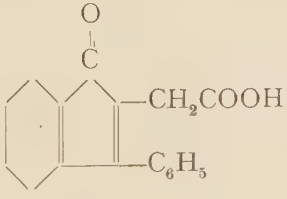
4. Die Farbe der Salze hängt fernerhin ab von der Stärke der zur Salzbildung verwendeten Säure, also in der Reihenfolge:

	Affin.-Konst.
Schwefelsäure	—
Trichloressigsäure	121
Dichloressigsäure	5,14
Monochloressigsäure	0,155
Ameisensäure	0,0214
Essigsäure	0,0018.

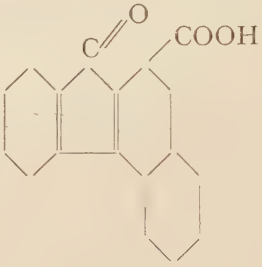
Es besteht jedoch keine Proportionalität zwischen den Affinitätskonstanten und den Grenzen der Absorptionsbanden.

5. Es existiert eine Beziehung zwischen der Farbe und dem Grad der Hydrolyse der Salze, d. h. der Basizität der Ketone.

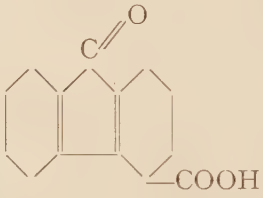
Da nun nicht nur diese oben erwähnten Ketone, sondern auch ungesättigte Ketonsäuren, z. B. die Phenylindonessigsäure



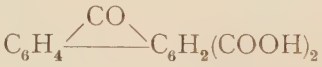
nach Stobbes vorläufigen Untersuchungen ähnliche Erscheinungen aufzuweisen schienen, habe ich nicht nur diese Säure und ihren Ester, sondern auch die folgenden, im vorigen Abschnitte beschriebenen, cyklischen Ketonsäuren und ihre Ester eingehend in dieser Richtung studiert. Chrysoketonkarbonsäure



und Äthylester, 9-Ketofluoren-4-karbonsäure



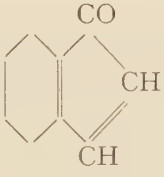
und Äthylester, Diphenylketondikarbonsäure



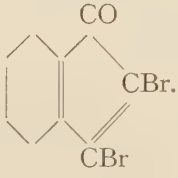
und Äthylester.

Ich erhielt hierbei ebenso wie Härtel tiefgefärbte Salzlösungen, konnte aber wegen der weitgehenden Hydrolyse der Salze diese niemals in fester Form erhalten. Die Darstellung der Salzlösungen war einfach, da die Säure gleichzeitig als Lösungsmittel diente. Ich verwandte, ebenso wie Härtel für die Ketone, die Schwefelsäure, Tri-, Di- und Monochloressigsäure, die Ameisensäure und die Essigsäure von 85 Prozent Säuregehalt. Je 0,00001 Mol. Substanz wurden in 5 ccm der 85%igen Säure gelöst. Zum optischen Vergleiche mit diesen Salzlösungen dienten Chloroform,

Alkohol und Benzollösungen. Von den Chrysoketonkarbonsäure- und Esterlösungen und den Phenylindonessigsäure- und Esterlösungen wurden nach der bereits beschriebenen Methode die Grenzen der Absorptionsbanden bestimmt und zwar in 1 cm Schichtendicke. Da einige Lösungen der 9-Ketofluoren-4-karbonsäure und deren Ester bei der obigen Konzentration und bei der obigen Schichtendicke zu wenig Licht absorbierten, um die Grenzen der Absorption mit Bestimmtheit erkennen zu lassen, wurden diese in der 4fachen Konzentration und bei 1 cm Schichtendicke bestimmt. Außerdem wurden aber noch von den weniger intensiv farbigen Lösungen, als da sind die der 9-Ketofluorenkarbonsäure nebst Ester und die der Diphenylketonkarbonsäure nebst Ester, die molekularen Extinktionen nach der bereits beschriebenen Methode bestimmt. Diese Versuche habe ich nun auch mit den Ketonsäuren resp. den ihren Estern entsprechenden Grundkörpern, den einfachen Ketonen, angestellt; für die Fluorenonreihe mit dem Fluorenon selbst, für die Indonreihe in Ermangelung des bisher nicht bekannten freien Indons



mit dem Dibromindon



Es sollte erforscht werden, ob

1. das Fluorenon tieferfarbige Additionsprodukte geben würde, resp. ob es basischer wäre als der 9-Ketofluoren-4-karbonsäureester und die 9-Ketofluoren-4-karbonsäure und ob

2. das Dibromindon tieferfarbige Additionsprodukte geben würde, resp. ob es basischer wäre als der Phenylindonessigsäureester und die Phenylindonessigsäure.

Das Ergebnis dieser Versuche enthalten die nachstehenden Tabellen.

Aus diesen Tabellen ist folgendes abzuleiten:

1. Die Abhängigkeit der Farbe der Salze von der Gesamtkonstitution der Säuren resp. ihrer Ester. Je tiefer die Farbe der Säuren und Ester ist, desto tiefer ist auch die Farbe der entsprechenden Salzlösungen: z. B. die bordeauxrote Chrysoketonkarbonsäure und ihr dunkelgelber Ester geben dunkelviolette Sulfatlösungen; die orangegelbe Phenylindonessigsäure und ihr gelber Ester geben dunkelgrüne Sulfatlösungen und die zitronengelbe 9-Ketofluoren-4-karbonsäure und ihr zitronengelber Ester geben rote Sulfatlösungen. Die entsprechenden Trichloracetatlösungen sind dunkelrot und dunkelgelb.

2. Die Farbe der Salze ist abhängig von der Stärke der Säuren; z. B.: die Chrysoketonkarbonsäuresulfatlösung ist dunkelviolett, die Trichloracetatlösung dunkelrot, die Dichloracetatlösung rot. Die 9-Ketofluoren-4-karbonsäuresulfatlösung ist rot, die Trichloracetatlösung gelb, die Monochloracetatlösung hellgelb.

Die Resultate unter 1 und 2 sind also ganz analog den Härtelschen Befunden bei den doppelt ungesättigten Ketonen.

3. Die Farbe der Salzlösungen ist bei den Ketonsäureestern tiefer als bei den entsprechenden Ketonsäuren, obgleich die Säuren tieferfarbig sind als ihre Ester. Die Salze der Säuren sind also weniger farbig als die ihrer neutralen Derivate. Die Farbe der Fluorenonsalzlösungen endlich ist tiefer als die entsprechenden Salzlösungen des 9-Ketofluoren-4-karbonsäureesters, und die der Dibromindonsalzlösungen ist tiefer als die der entsprechenden Salzlösungen des Phenylindonessigsäureesters.

Verbindungen der Fluorenonreihe.

Für Mol.-Extinktionen = $^{n}/_{500}$; für Absorptionsspektren = $^{n}/_{125}$.

Name des Körpers		85 %ige Lösungsmittel	Farbe der Lösung	Mol. Konzentration	Schichtendicke	Molekulare[1] Extinktion	Mol. Konzentration	Schichtendicke	Belichtungsdauer	λ Beginn der Totalabsorption in Wellenlängen	λ_1 Beginn der Absorption in Wellenlängen
I. Fluorenon	1	Schwefelsäure	rot	$^{n}/_{500}$	—	—	$^{n}/_{125}$	1 cm	2 Min.	437	545
	2	Trichloressigsäure	dunkelgelb	—	—	—	„	1 „	2 „	425	460
	3	Dichloressigsäure	gelb	—	—	—	„	1 „	2 „	415	447
	4	Monochloressigsäure	gelb	—	—	—	„	1 „	2 „	409	440
	5	Essigsäure	hellgelb	—	—	—	„	1 „	2 „	403	430
	6	Ameisensäure	gelb	—	—	—	„	1 „	2 „	406	435
	7	Chloroform absol.	hellgelb	—	—	—	„	1 „	2 „	395	427
II. 9-Ketofluoren-4-karbonsäure-äthylester	1	Schwefelsäure	rot	$^{n}/_{500}$	5 cm	265,7[2]	$^{n}/_{125}$	1 cm	2 Min.	439	535
	2	Trichloressigsäure	gelb	—	5 „	99,4	„	1 „	2 „	412	453
	3	Dichloressigsäure	gelb	—	5 „	109,8	„	1 „	2 „	408	445
	4	Monochloressigsäure	hellgelb	—	5 „	82,6	„	1 „	2 „	403	440
	5	Ameisensäure	hellgelb	—	5 „	73,2[3]	„	1 „	2 „	402	438
	6	Essigsäure	hellgelb	—	5 „	43,7[3]	„	1 „	2 „	405	443
	7	Chloroform absol.	schwach hellgelb	—	5 „	26,6	„	1 „	2 „	401	437
III. 9-Ketofluoren-4-karbonsäure	1	Schwefelsäure	rot	$^{n}/_{500}$	5 cm	zersetzlich	$^{n}/_{125}$	1 cm	2 Min.	428	530
	2	Trichloressigsäure	gelb	—	5 „	99,7	„	1 „	2 „	409	450
	3	Dichloressigsäure	gelb	—	5 „	trüb	„	1 „	2 „	405	443
	4	Monochloressigsäure	hellgelb	—	5 „	trüb	„	1 „	2 „	404	440
	5	Ameisensäure	hellgelb	—	5 „	78,3[3]	„	1 „	2 „	403	443
	6	Essigsäure	hellgelb	—	5 „	49,4	„	1 „	2 „	407	448
	7	Chloroform absol.	schwach gelb	—	5 „	28,1	„	1 „	2 „	402	440

[1]) An dem Königschen Spektralphotometer erhält man die zuverlässigsten Werte, wenn die Schichtdicke der farbigen Lösung stets so gewählt wird, daß die beiden Ablesungswinkel möglichst innerhalb der Grenzen von 10—22 und von 42—65 zu liegen kommen. Dieser Bedingung konnte nicht ganz genau entsprochen werden, daher sind die Werte nicht ganz vollständig einwandfrei. [2]) Zersetzlich. [3]) Schwach trüb.

Verbindungen der Indonreihe.

Für Mol.-Extinktion = $^n/_{500}$; für Absorptionsspektren = $^n/_{500}$.

Name des Körpers		85 %ige Lösungsmittel	Farbe der Lösung	Mol. Konzentration	Schichtendicke	Molekulare[1] Extinktion	Mol. Konzentration	Schichtendicke	Belichtungsdauer	λ Beginn der Totalabsorption in Wellenlängen	λ_1 Beginn der Absorption in Wellenlängen
IV. Dibromindon	1	Schwefelsäure	dunkelgrün	$^n/_{500}$	—	—	$^n/_{500}$	1 cm	—	560	—
	2	Trichloressigsäure	rot	—	—	—	„	1 „	—	530	—
	3	Dichloressigsäure	rot	—	—	—	„	1 „	—	522	—
	4	Monochloressigsäure	hellrot	—	—	—	„	1 „	—	506	—
	5	Ameisensäure	rotorange	—	—	—	„	1 „	—	503	—
	6	Essigsäure	orange	—	—	—	„	1 „	—	496	—
	7	Chloroform absol.	gelborange	—	—	—	„	1 „	—	480	—
V. Methylester der Phenylindon-essigsäure	1	Schwefelsäure	dunkelgrün	$^n/_{500}$	$^1/_{10}$ cm	3985,9[2]	$^n/_{500}$	1 cm	3 Min.	505	—
	2	Trichloressigsäure	dunkelgelb	„	$^1/_{10}$ „	trüb	„	1 „	3 „	495	570
	3	Dichloressigsäure	goldgelb	„	$^1/_{10}$ „	trüb	„	1 „	3 „	490	550
	4	Monochloressigsäure	gelb	„	$^1/_{10}$ „	trüb	„	1 „	3 „	480	545
	5	Ameisensäure	gelb	„	$^1/_{10}$ „	935	„	1 „	3 „	475	540
	6	Essigsäure	gelb	„	1 „	791,5	„	1 „	3 „	466	530
	7	Chloroform absol.	hellgelb	„	1 „	775	„	1 „	3 „	440	518
VI. Phenylindon-essigsäure	1	Schwefelsäure	dunkelgrün	$^n/_{500}$	$^1/_{10}$ cm	2777[2]	$^n/_{500}$	1 cm	3 Min.	475	—
	2	Trichloressigsäure	dunkelgelb	„	$^1/_{10}$ „	890	„	1 „	3 „	472	550
	3	Dichloressigsäure	goldgelb	„	$^1/_{10}$ „	934	„	1 „	3 „	465	540
	4	Monochloressigsäure	gelb	„	$^1/_{10}$ „	1266[3]	„	1 „	3 „	459	535
	5	Ameisensäure	gelb	„	$^1/_{10}$ „	1003,6[3]	„	1 „	3 „	457	528
	6	Essigsäure	gelb	„	$^1/_{10}$ „	969	„	1 „	3 „	453	522
	7	Chloroform absol.	hellgelb	„	$^1/_{10}$ „	803,3[4]	„	1 „	3 „	451	530

[1]) Die Werte sind aus oben genannten Gründen nicht einwandfrei. Um den genannten Bedingungen zu entsprechen, hätte bei ca. 0,5 cm gemessen werden müssen, es standen mir jedoch nur Röhren von 0,1 und 1 cm Schichtendicke zur Verfügung.

[2]) Zersetzlich. [3]) Trüb. [4]) Nicht beständig.

Chrysoketonkarbonsäure und ihr Ester.

Für Absorptionsspektren = $^{n}/_{500}$.

Name des Körpers		85%iges Lösungsmittel	Farbe der Lösung	Mol. Konzentration	Schichtendicke	Belichtungsdauer	λ Beginn der Totalabsorption in Wellenlängen	λ Beginn der Absorption in Wellenlängen
VII. Ester der Chrysoketonkarbonsäure	1	Schwefelsäure	dunkelviolett	$^{n}/_{500}$	1 cm	3 Min.	600	—
	2	Trichloressigsäure	dunkelrot	„	1 „	3 „	505	580
	3	Dichloressigsäure	rot	„	1 „	3 „	487	570
	4	Monochloressigsäure	hellrot	„	1 „	3 „	465	550
	5	Ameisensäure	dunkelgelb	„	1 „	3 „	460	560
	6	Essigsäure	„	„	1 „	3 „	455	520
	7	Cumol absolut	gelb	„	1 „	3 „	439	513
VIII. Chrysoketonkarbonsäure	1	Schwefelsäure	dunkelviolett	$^{n}/_{500}$	1 cm	3 Min.	580	—
	2	Trichloressigsäure	dunkelrot	„	1 „	3 „	488	565
	3	Dichloressigsäure	rot	„	1 „	3 „	465	555
	4	Monochloressigsäure	hellrot	„	1 „	3 „	438	547
	5	Ameisensäure	„	„	1 „	3 „	436	538
	6	Essigsäure	„	„	1 „	3 „	462	530
	7	Cumol absolut	„	„	1 „	3 „	450	525

Diphenylenketondikarbonsäure und ihr Ester.

Für molekulare Extinktion = $^{n}/_{500}$.

Name des Körpers		85%iges Lösungsmittel	Farbe der Lösung	Mol.[1] Konzentration	Schichtendicke	Molekulare Extinktion
IX. Äthylester der Diphenylenketondikarbonsäure	1	Schwefelsäure	hellrot	$^{n}/_{500}$	1 cm	272,7
	2	Trichloressigsäure	gelb	„	1 „	238,2
	3	Dichloressigsäure	„	„	1 „	218,6
	4	Monochloressigsäure	hellgelb	„	1 „	278,8[2]
	5	Ameisensäure	„	„	1 „	346
	6	Essigsäure	„	„	2 „	124,7
	7	Alkohol absolut	schwach hellgelb	„	1 „	388
X. Diphenylenketon dikarbonsäure	1	Schwefelsäure	hellrot	$^{n}/_{500}$	1 cm	295
	2	Trichloressigsäure	gelb	„	1 „	287,4
	3	Dichloressigsäure	„	„	1 „	274,7
	4	Monochloressigsäure	hellgelb	„	3 „	123,8[2]
	5	Ameisensäure	„	„	3 „	211
	6	Essigsäure	„	„	2 „	78,5
	7	Alkohol absolut	sehr schwach gelb	$^{n}/_{3000}$	5 „	223

[1]) Auch hier konnte den genannten Bedingungen nicht entsprochen werden, weshalb auch diese Werte nicht ganz einwandfrei sind.

[2]) Trüb.

Nach den Beobachtungen von Härtel nimmt die Farbe der Salzlösungen mit der Basizität der Ketone ab. Diese Resultate haben mich veranlaßt auch die Basizität, d. h. die Größe der Hydrolyse der Salze meiner Ketonester, Ketonsäuren und Ketone zu bestimmen. Die Größe der Hydrolyse habe ich durch Titration der Säurelösungen der Salze mit Wasser auf die im experimentellen Teil beschriebene Weise bestimmt.

Das Resultat dieser Versuche ist folgendes:

Die Basizitäten des Fluorenons, des 9-Ketofluoren-4-karbonsäureesters und der 9-Ketofluoren-4-karbonsäure verhalten sich wie 1 : 0,579 : 0,3989.

Die Basizitäten des Dibromindons, des Phenylindonessigsäureesters und der Phenylindonessigsäure verhalten sich wie 1 : 0,6993 : 0,474. Das Verhältnis der Basizitäten der Chrysoketonkarbonsäure und ihres Esters ist 1 : 0379.

Aus diesen Zahlen ersieht man, daß die Basizität in der Reihe Keton, Ketonsäureester und Ketonsäure in derselben Weise abnimmt wie in der Reihe Amin, Aminosäureester und Aminosäure. Ferner ersieht man, daß ein gewisser Parallelismus besteht zwischen der Verminderung der Basizität der Ketoverbindungen und der Abnahme der Farbintensitäten ihrer Salze.

III.

Eine ähnliche Farbaufhellung wie bei dem Übergang der Chrysoketonkarbonsäure in ihren Ester haben Stobbe[1]) und Keding weiterhin beobachtet bei der Umwandlung derselben Säure in ihr Phenylhydrazon. Es lag daher sehr nahe, einerseits diese Farbänderung eingehender zu prüfen, andrerseits aber auch die Phenylhydrazone einiger anderer im ersten Kapitel beschriebener Ketonkarbonsäuren in diese Untersuchungen einzubeziehen. Ich stellte zu diesem Zwecke noch die Phenylhydrazone der 9-Ketofluoren-4-karbonsäure und der Phenylindonessigsäure dar. Das Molekular-

[1]) H. Stobbe, Berl. Ber. **40**, 3384 (1907).

gewicht aller dieser Verbindungen wurde in ihren gelben Lösungen nach der Siedemethode bestimmt. Alle Verbindungen sind monomer. Die Körperfarben der zu vergleichenden Verbindungen waren:

	Säure	Phenylhdrazon-säure
9-Ketofluoren-4-karbonsäure	zitronengelb	safrangelb
Phenylindonessigsäure	orangegelb	„
Chrysoketonkarbonsäure	bordeauxrot	„

Die Lösungsfarben der Säuren und ihrer zugehörigen Phenylhydrazone sind schon durch bloßen Augenschein verschieden. Sie wurden jedoch in bezug auf ihre Farbintensitäten für die Wellenlängen 436 und 405 im Martens-Grünbaumschen Spektralphotometer mit einander verglichen. In folgender Tabelle sind die Werte der molekularen Extinktionen, die wie im vorigen Kapitel bestimmt wurden, angegeben:

	Für	Säure	Phenylhydrazon-säure
9-Ketofluoren-4-karbonsäure	λ 436	36,2	4785
	λ 405	99,8	897,6
Phenylindonessigsäure	λ 436	660,8[1])	16376
	λ 405	1321	5743
Chrysoketonkarbonsäure	λ 436	557[1])	797,2
	λ 405	—	—

Die Werte für Säure und Phenylhydrazon sind bei der 9-Ketofluoren-4-karbonsäure und der Phenylindonessigsäure sehr verschieden, bei der Chrysoketonkarbonsäure jedoch wenig verschieden.

Fernerhin wurden die Absorptionskurven nach der Hartleyschen Methode, genau wie im ersten Kapitel für

[1]) Nicht lichtbeständig.

das sichtbare Spektrum bestimmt. Da nun dort die Kurven der Ketonsäuren und ihrer Ester verglichen worden waren mit der Kurve des Fluorenons, habe ich auch hier die Kurven der Hydrazonsäuren in Vergleich gebracht mit der Kurve des Fluorenonphenylhydrazons (man vergleiche die Tafeln V, VI, VII).

Hieraus folgt:

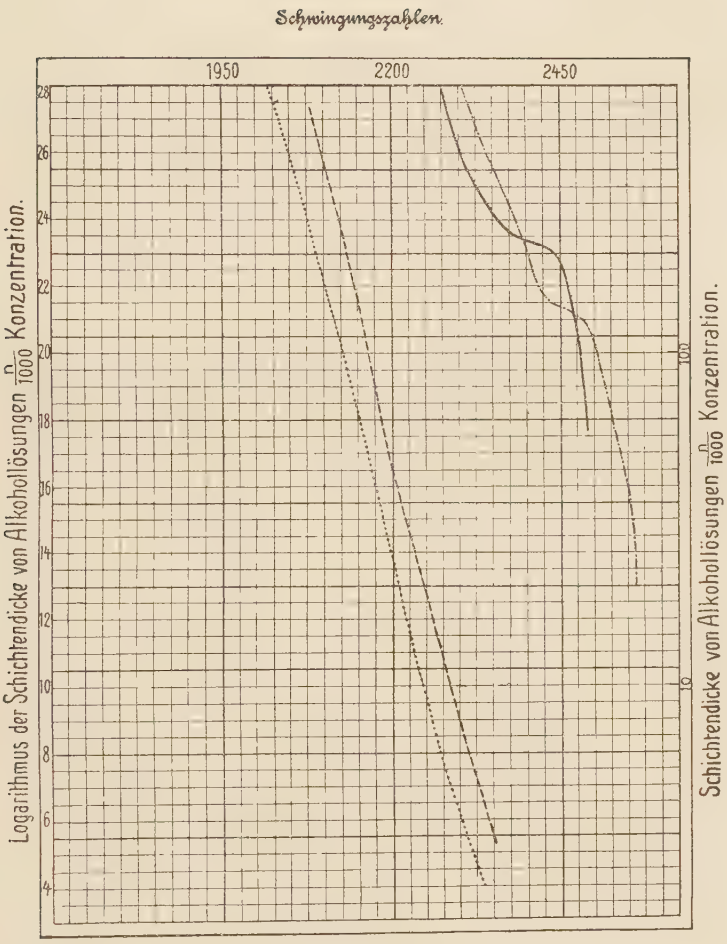
1. Die Kurven der Phenylhydrazone aller 3 Säuren (·····, Tafel V—VII) zeigen sehr große Analogie. Sie verlaufen fast geradlinig.

2. Die Kurven der Phenylhydrazonsäuren sind in ihrem Verlaufe sehr verschieden von denen der Ketonsäuren (–·–·–, Tafel V—VII). Während die Ketonsäuren selektive Absorption zeigen, weisen die Phenylhydrazonsäuren kontinuierliche Absorption auf. Wenn also den freien Ketonsäuren eine halb chinoide Konstitution zugeschrieben worden ist, so müssen hiernach die Phenylhydrazonsäuren keine derartige Konstitution haben.

3. Dieser Konstitutionsunterschied wird auch anzunehmen sein für das Fluorenon (———, Tafel V—VII) und sein Phenylhydrazon (– – –, Tafel V—VII). Auch hier zeigt das Keton im Gegensatz zum Phenylhydrazon ein diskontinuierliches Spektrum.

4. Vergleicht man die Kurve des Fluorenonphenylhydrazons mit der des Phenylhydrazons der 9-Ketofluoren-4-karbonsäure (Tafel V), so bemerkt man fast vollkommene Identität. Es ist nur eine kleine Parallelverschiebung vorhanden. Die Karboxylgruppe in der 4. Stellung hat also fast keinen Einfluß auf den Verlauf der Kurve. Es liegen hier ganz anologe Verhältnisse vor wie bei dem Fluorenon und der 9-Ketofluoren-4-karbonsäure.

5. Vergleicht man nun die Kurve des Fluorenonphenylhydrazons mit den beiden anderen Phenylhydrazonsäurekurven, so sieht man, daß die Parallelität der Kurven gemäß der etwas größeren Verschiedenheit in der Konstitution keine so ausgeprägte ist.



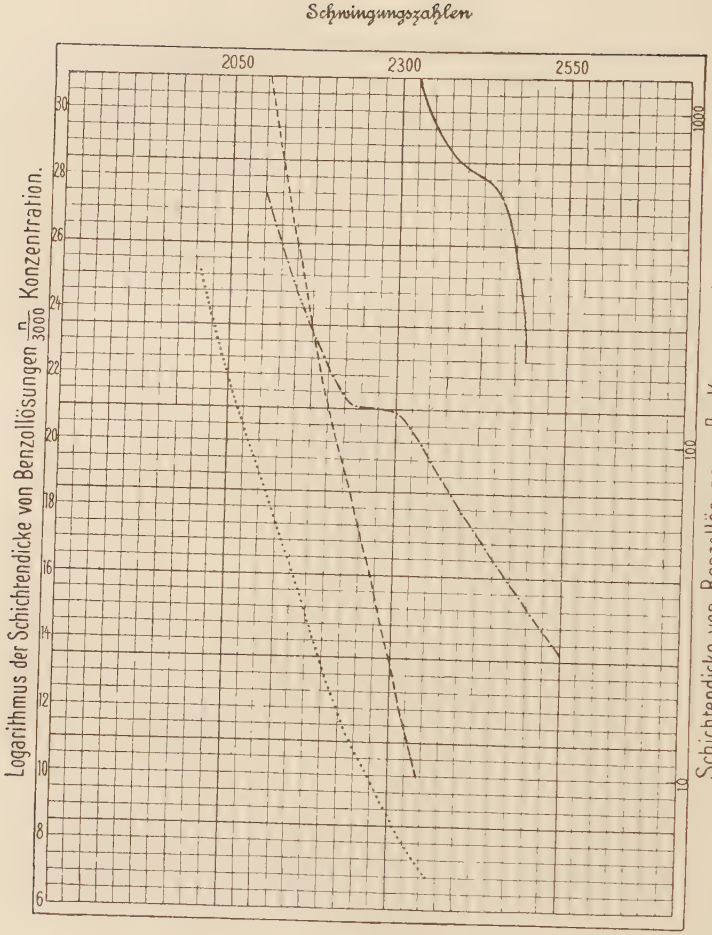
Figur V.

——— Fluorenon

– – – – – – „ phenylhydrazon

—.—.—. 9 Ketofluoren 4 karbonsäure

..... „ „ „ „ „ phenylhydrazon.



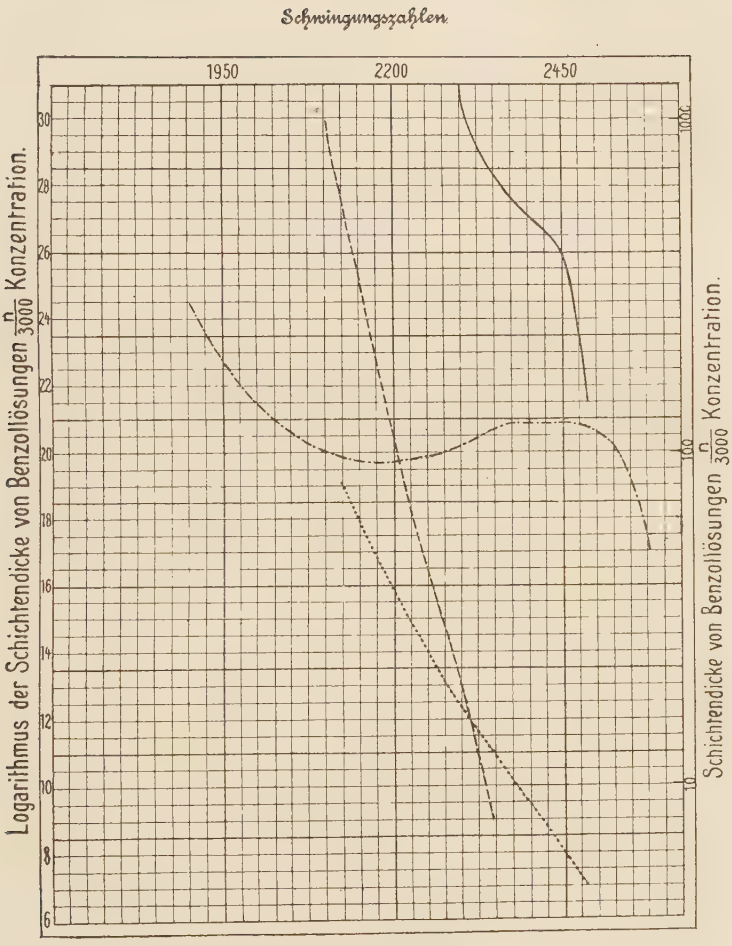
Figur VI.

——— Fluorenon

- - - - - - " phenylhydrazon

—·—·— Phenylindonessigsäure

..... " " " phenylhydrazon.



Figur VII.

——— Fluorenon
– – – – – Fluorenonphenylhydrazon.
–.–.–.– Chrysoketonkarbonsäure
..... Chrysoketonkarbonsäurephenylhydrazon.

Diese höchst auffälligen Verschiedenheiten der Absorptionskurven des Fluorenons, der Ketonsäuren und ihrer Phenylhydrazone hat mich nun veranlaßt, eine weitere Reihe von monosubstituierten Hydrazonen, die p-Bromphenylhydrazone herzustellen, dann aber ganz besonders auch die disubstituierten Hydrazone und zwar von diesen die Methylphenylhydrazone und die Diphenylhydrazone.

Die p-Bromphenylhydrazone sind ebenfalls safrangelb wie die Phenylhydrazone. Auch ihre Lösungsfarbe ist safrangelb und von der der Phenylhydrazone wenig verschieden. Es wurden auch hier die Werte der molekularen Extinktionen für $\lambda = 436$ und für $\lambda = 405$ bestimmt. Sie sind in folgender Tabelle angegeben:

	Für	Säure	Bromphenylhydrazon
9-Ketofluoren-4-karbonsäure	λ 436	36,2	6197
	λ 405	99,8	1039,5
Phenylindonessigsäure	λ 436	660,8	7945,7
	λ 405	1321	3242
Chrysoketonkarbonsäure	λ 436	557	1130,8
	λ 405	—	—

Auch hier sind die Werte für Säure und Bromphenylhydrazon, außer bei Chrysoketonkarbonsäure, sehr verschieden. Die Unterschiede der Werte zwischen Phenylhydrazonen und Bromphenylhydrazonen sind gering.

Die Methylphenylhydrazone und die Diphenylhydrazone der 3-Ketonkarbonsäuren wurden wie folgt bereitet: Zu der in Eisessig gelösten resp. suspendierten Säure wurden 2 Mol des entsprechenden Hydrazinsalzes und 2 Mol Natriumacetat zugefügt. Fiel die Hydrazonsäure nicht von selbst aus dem Reaktionsgemisch aus, so wurde sie mit Wasser gefällt. Schon bei der Darstellung dieser disubstituierten Hydrazonsäuren, ganz besonders aber bei ihrer

Reinigung durch Umkristallisieren oder durch Fällen aus ihren Salzen wurde beobachtet, daß sie sämtlich in mehreren sehr verschiedenfarbigen festen Modifikationen auftreten. Zuerst seien diese Verhältnisse beschrieben an den

Methylphenylhydrazonsäuren.

Das Methylphenylhydrazon der 9-Ketofluoren-4-karbonsäure existiert in 2 Modifikationen, einer gelben (A) und einer roten (B). Läßt man die aus dem Reaktionsgemisch ausgefällte Hydrazonsäure aus heißen Benzol-, Cumol- oder Chloroformlösungen auskristallisieren, so erhält man die rote Form B. Versetzt man dagegen kalte Lösungen mit Petroläther, so fällt die gelbe Form A aus. Löst man die Hydrazonsäure in wässrigen Alkalien und säuert die kalte oder heiße Lösung an, so erhält man ebenfalls die Form A[1]). Die Verschiedenheit der 2 Formen ist jedoch nur für den festen Aggregatzustand zu beobachten. Die Lösungen der 2 Formen sind identisch und zwar bordeauxrot, gehören also der Form B zu. Da nun die Sonderexistenz der 2 Formen an die feste Phase gebunden ist, liegt also Dimorphie vor, d. h. die Verschiedenheit der Substanzen ist nicht in einer verschiedenen Lagerung der Atome im Molekül, sondern in der verschiedenen Lagerung gleicher Moleküle im Kristall zu suchen. Es fragt sich nur noch, ob Enantiotropie oder Monotropie vorliegt. Die Entscheidung ist leicht zu treffen. Bei enantiotropen Körpern können beide Modifikationen A und B entweder labil oder stabil sein, je nach den Bedingungen, unter denen sie sich befinden. Für beide Formen existiert eine bestimmte Temperaturgrenze, (die natürlich unterhalb des Schmelzpunktes liegen muß), unterhalb welcher A sich in B umwandelt, oberhalb welcher aber B wieder in A

[1]) Anm.: Die labilste Form bildet sich also zuerst. Hantzsch und Zortmann fanden ebenfalls (Zortmann, Diss., Leipzig 1908, p. 11), daß bei ihrem Phenyldiketohydrindon aus den alkalischen Lösungen zuerst die labile Aciform erhalten wurde, die sich dann in die stabile Form umwandelte.

zurückgeht. Durch geeignetes Erwärmen oder Abkühlen können daher die beiden Formen innerhalb der festen Phase beliebig in einander übergeführt werden. Die Umwandlung ist also ein reversibler Prozeß:

$$A \underset{\text{über } t^0}{\overset{\text{unter } t^0}{\rightleftharpoons}} B$$

t^0 = der Temperaturgrenze (Umwandlungspunkt).

Bei monotropen Substanzen ist von den auftretenden beiden Formen die eine (A) stets labil, die andere (B) stabil. Sie besitzen keinen bestimmten Umwandlungspunkt. A geht in B über bei allen Temperaturen, in denen die feste Phase möglich ist (d. h. also von — 273° bis zum Schmelzpunkt). Eine Umkehrung des Prozesses findet nicht statt. Es gilt also die Beziehung

$$\underset{\text{labil}}{A} \longrightarrow \underset{\text{stabil.}}{B}$$

Eines der bekanntesten Beispiele für die erste Art der Polymorphie ist das Merkurijodid[1]), für die zweite das Benzophenon[2]).

Erwärmt man nun die feste gelbe Form A der Methylphenylhydrazonsäure, so geht sie allmählich weit unter ihrem Schmelzpunkt in die rote Form B über. Eine umgekehrte Umwandlung der festen Form B in A habe ich niemals, selbst nicht beim Abkühlen auf — 80° (Ätherkohlensäuregemisch) beobachten können. Die Dimorphie ist also eine Monotropie und wird gekennzeichnet durch das Schema:

$$\underset{\text{(labil)}}{A\ \text{(gelb)}} \longrightarrow \underset{\text{(stabil).}}{B\ \text{(rot)}}$$

Das Methylphenylhydrazon der Phenylindonessigsäure wird ebenfalls in 2 Formen erhalten, einer hellorangegelben (A) und einer dunkelorangeroten (B). Die Form A erhält man beim Fällen der kalten Benzollösungen mit

[1]) W. Schwarz, Preisschrift, Göttingen 1898, p. 18.
[2]) Zincke, Ann. Chem. **159**, 377.

Petroläther und beim Fällen der kalten alkalischen und ammoniakalischen Lösungen mit Säuren. Wird jedoch die Benzollösung noch heiß mit Petroläther gefällt, so erhält man die Form B, die auch aus allen heißen Lösungen auskristallisiert. Die Lösungen beider Formen sind identisch und zwar bordeauxrot. A (fest) geht beim Erwärmen weit unter dem Schmelzpunkt in B (fest) über, bei gewöhnlicher Temperatur wurde dies nicht bemerkt. A scheint also sehr lange im metastabilen Zustande zu verharren. Eine reversible Umwandlung in fester Form konnte nicht konstatiert werden. Diese Phenylmethylhydrazonsäure ist also ebenfalls dimorph und zwar monotrop. Es gilt also auch hier das Schema:

A (hellorangegelb) ⟶ B (dunkelorangerot)
labil stabil.

Das Methylphenylhydrazon der Chrysoketoncarbonsäure existiert in 2 Modifikationen, einer orangen (A) und einer dunkelbraunroten (B). Die orange Modifikation A wurde hier nur beim Fällen der alkalischen heißen wie kalten Lösungen mit Säuren erhalten. Die dunkelbraunrote Form B kristallisiert aus allen heißen und kalten Lösungen. Sie wurde auch direkt bei der Darstellung erhalten. Die gelbe Form A wandelt sich beim Erwärmen allmählich in die dunkelbraunrote B um. Die Lösungen von A und B sind dunkelrot und identisch, gehören also voraussichtlich der Form B zu. Es liegt also auch hier Dimorphie vor, und zwar nach der oben gegebenen Definition Monotropie; denn es wurde nie eine reversible Umwandlung der 2 Formen in festem Zustande, auch bei — 80° nicht, beobachtet. Also auch hier gilt:

A (orange) ⟶ B (dunkelbraunrot)
labil stabil.

Bei gewöhnlicher Temperatur wurde bei den 3 A-Formen der Methylphenylhydrazonsäuren keine Veränderung wahrgenommen, während sie sich beim Erwärmen sehr schnell in die B-Formen umwandeln.

Die Farbintensitäten der Methylphenylhydrazone wurden mit denen ihrer entsprechenden Säuren verglichen, und zwar für die Wellenlängen $\lambda = 436$ und $\lambda = 405$. Dies geschah auch hier durch Bestimmung der Werte der molekularen Extinktion, die in folgender Tabelle enthalten sind:

	Für	Säure	Methylphenyl-hydrazon
9-Ketofluoren-4-karbonsäure	λ 436	36,2	8750,6
	λ 405	99,8	5121
Phenylindonessigsäure	λ 436	660,8	8772,8
	λ 405	1321	2986,1
Chrysoketonkarbonsäure	λ 436	557	8766
	λ 405	—	—

Die Werte sind für die Ketonsäuren und ihre entsprechenden Methylphenylhydrazone, wie ersichtlich, sehr verschieden.

Noch verwickelter als bei den Methylphenylhydrazonsäuren liegen nun die Verhältnisse bei den

Diphenylhydrazonsäuren.

Das Diphenylhydrazon der 9-Ketofluoren-4-karbonsäure existiert in 3 verschiedenfarbigen festen Modifikationen: A (hellrot), B (gelb), C (dunkelrot).

Aus dem kalten essigsauren Reaktionsgemisch der Säure und des Diphenylhydrazins wird mit Wasser die Form A gefällt, die auch beim Fällen der kalten Benzollösungen mit Petroläther und beim Fällen der kalten alkalischen Lösungen mit Säuren vorübergehend gewonnen wird. Läßt man dagegen die Hydrazonsäure aus den heißen Benzollösungen auskristallisieren, so erhält man die rote Form B. Die Form A (fest) geht bei gewöhnlicher Temperatur freiwillig in die Form B (fest) über. Erwärmt man nun weiter die feste gelbe Form B, so verwandelt sie sich

allmählich weit unter ihrem Schmelzpunkt in die dunkelrote Form C. Eine reversible Umwandlung von C in B oder von B in A habe ich niemals, selbst nicht beim Abkühlen auf -80^0 (Ätherkohlensäuregemisch) beobachten können. Die Verschiedenheit der Hydrazonsäuremodifikationen ist auch hier auf den festen Aggregatzustand beschränkt. Beim Auflösen der 3 Formen erhält man jedesmal dieselbe dunkelrote Lösung. Es liegt also auch hier ein Fall von Polymorphie vor und zwar ist die Diphenylhydrazonsäure trimorph. Die Trimorphie ist eine Monotropie und wird gekennzeichnet durch das Schema:

A (hellrot) ⟶ B (gelb) ⟶ C (dunkelrot)
labil labil stabil.

Das Diphenylhydrazon der Phenylindonessigsäure erhält man auch in 3 Formen:

A (hellrot), B (gelb), C (dunkelrot).

Aus dem Reaktionsgemisch für die Gewinnung des Diphenylhydrazons wurde die Form A erhalten. Löst man die Hydrazonsäure in kalten Alkalien und säuert an, so erhält man ebenfalls die Form A. Die festen Formen B und C werden hier ebenso, wie die festen Formen B und C der 9-Ketofluoren-4-karbonsäure, bereitet. Beim Auflösen der 3 Formen entsteht jedesmal dieselbe dunkelrote Lösung. Im übrigen verhalten sich hier die 3 Formen A, B und C genau wie die 3 Formen A, B und C der 9-Ketofluoren-4-karbonsäure. Es gilt also auch hier das Schema:

A (hellrot) ⟶ B (gelb) ⟶ C (dunkelrot)
labil labil stabil.

Das Diphenylhydrazon der Chrysoketonkarbonsäure existiert in den folgenden 3 Formen:

A (gelb), B (ziegelrot), C (dunkelrot).

Die feste Form A wird hier nur aus den kalten alkalischen und ammoniakalischen Lösungen der Hydrazonsäure durch Fällen mit Säuren erhalten. Die festen Formen B und C

entstehen wie die Formen B und C der 9-Ketofluoren-4-karbonsäure. Löst man die 3 Formen auf, so erhält man immer dieselbe dunkelrote Lösung. Im übrigen trifft für die 3 Formen dasselbe zu, was über die 3 Formen A, B und C der 9-Ketofluoren-4-karbonsäure gesagt wurde. Es gilt auch hier demnach das Schema:

A (gelb) ⟶ B (ziegelrot) ⟶ C (dunkelrot)
labil labil stabil.

Das Molekulargewicht der Diphenylhydrazonsäuren wurde nach der Siedemethode bestimmt. Sie waren alle in ihren roten Lösungen monomolekular.

Ein Vergleich der Farbintensitäten der Diphenylhydrazonsäurelösungen mit denen der entsprechenden Ketonsäuren ergab folgendes. Die Werte sind die der molekularen Extinktionen:

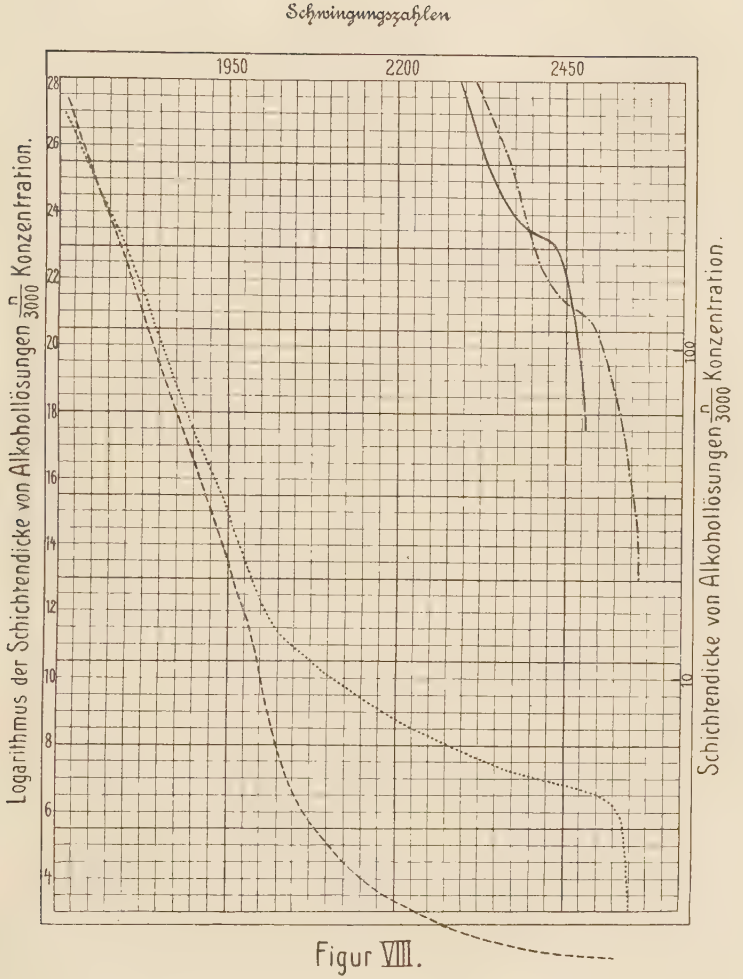
	Für	Säure	Diphenyl-hydrazon
9-Ketofluoren-4-karbonsäure	λ 436	36,2	5988
	λ 405	99,8	2738
Phenylindonessigsäure	λ 436	660,8	7816
	λ 405	1321	4876,5
Chrysoketonkarbonsäure	λ 436	557	6042
	λ 405	—	—

Die Werte für Ketonsäure und Diphenylhydrazonsäure zeigen also auch hier eine sehr große Verschiedenheit.

Fernerhin wurden die Absorptionskurven der Diphenylhydrazonsäuren und aus den oben genannten Gründen auch die des Fluorenondiphenylhydrazons bestimmt. Sie sind in den Tafeln VIII—X enthalten.

Hieraus folgt:

1. Die Kurven der Diphenylhydrazone (Tafel VIII—X, ...) aller drei Säuren zeigen untereinander große Analogie.



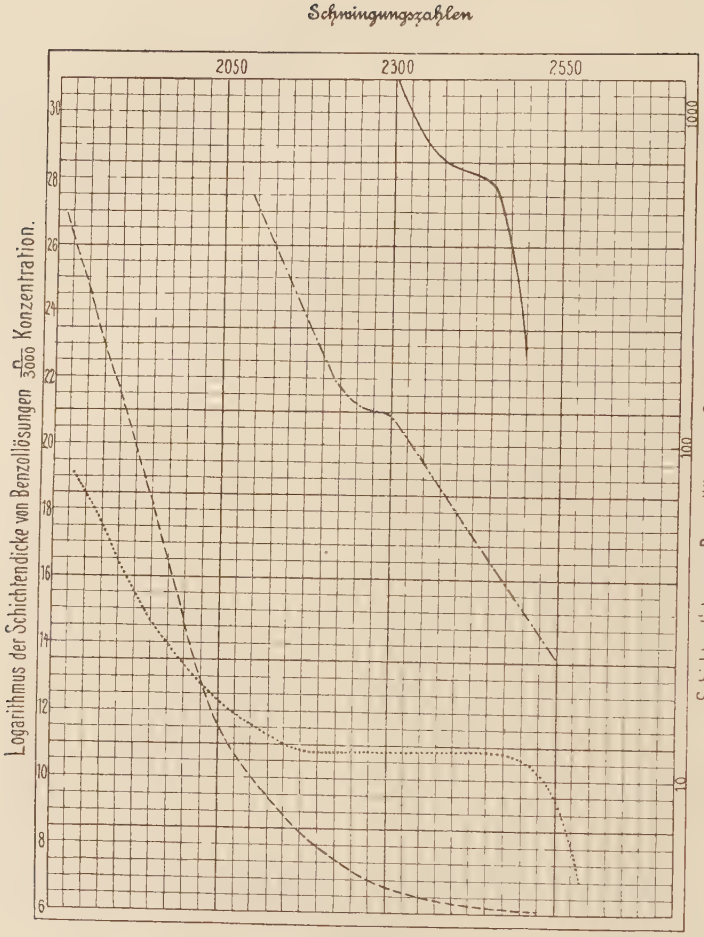
Figur VIII.

——— Fluorenon

- - - - - - " diphenylhydrazon

—.—.— 9 Ketofluoren 4 karbonsäure

..... " " " " " " diphenylhydrazon.



Figur IX.

——— Fluorenon.

– – – – – " diphenylhydrazon.

–·–·– Phenylindonessigsäure.

····· " diphenylhydrazon.

Figur X.

_____ Fluorenon

_ _ _ _ _ _ " diphenylhydrazon

_ . _ . _ . _ Chrysoketonkarbonsäure

. . . . . " " " diphenylhydrazon.

Sie verlaufen nicht regelmäßig wie diejenigen der Monophenylhydrazone (Tafel V—VII, ·····).

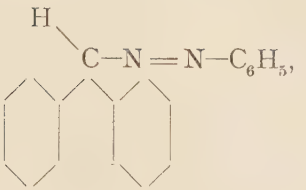
2. Die Kurven der Diphenylhydrazonsäuren sind in ihrem Verlaufe sehr ähnlich denjenigen der Ketonsäuren (Tafel VIII—X, ·—·—·). Beide Gruppen von Verbindungen zeigen selektive Absorption. Da nun den Ketonsäuren eine halbchinoide Konstitution zugeschrieben wurde (vgl. Kapitel I), so muß man den Diphenylhydrazonen ebenfalls eine solche zuerkennen.

3. Diese Ähnlichkeit der Kurven besteht auch zwischen dem Fluorenon (Tafel VIII—X, ———) und seinem Diphenylhydrazon (Tafel IX—X, – – –). Auch diese beiden Verbindungen zeigen selektive Absorption.

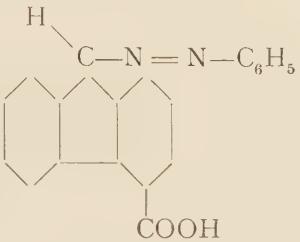
4. Vergleicht man die Kurve des Fluorenondiphenylhydrazons und der Diphenylhydrazon-9-Ketofluoren-4-karbonsäure (Tafel VIII, ·—·—·—·) so sieht man, daß sie nur eine ganz geringe Parallelverschiebung aufweisen. Auch hier hat die Karboxylgruppe in der 4-Stellung fast keinen Einfluß auf den Verlauf der Kurve. Es liegen hier also ganz analoge Verhältnisse vor, wie erstens zwischen dem Fluorenon und der 9-Ketofluoren-4-karbonsäure, und zweitens wie zwischen ihren Phenylhydrazonen.

5. Ein Vergleich der Kurve des Fluorenondiphenylhydrazons mit den beiden anderen Diphenylhydrazonsäurekurven zeigt, daß eine Parallelität zwar vorhanden ist, aber, gemäß der etwas größeren Verschiedenheit der Konstitution, die parallele Verschiebung eine größere ist.

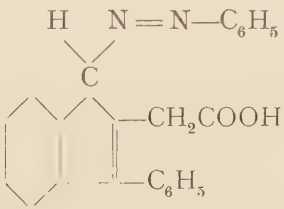
Da nun aus der Verschiedenheit der obigen Kurven auf eine Konstitutionsverschiedenheit der Monophenyl- und Diphenylhydrazone geschlossen werden muß, da ferner die Diphenylhydrazonsäuren gerade so wie die Ketonsäuren als halbchinoide Verbindungen anzusprechen sind, so liegt es nahe, den sogenannten Monophenylhydrazonen den halbchinoiden Charakter abzusprechen und sie etwa als Azoverbindungen aufzufassen. Das sogenannte Fluorenonphenylhydrazon wäre dann als Fluorenazobenzol



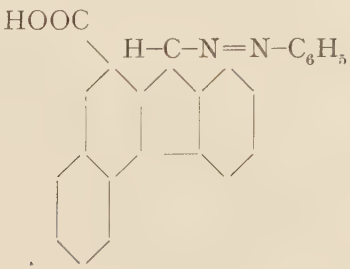
das sogenannte 9-Ketofluoren-4-karbonsäurephenylhydrazon als Fluoren 4-karbonsäureazobenzol



das sogenannte Phenylindonessigsäurephenylhydrazon als Phenylindenessigsäureazobenzol



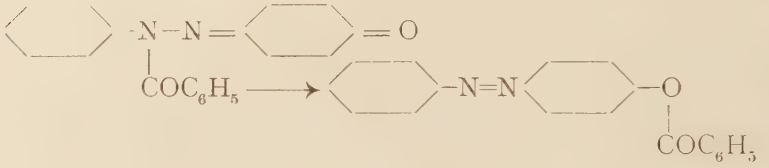
das sogenannte Chrysoketonsäurephenylhydrazon als Chrysenkarbonsäureazobenzol



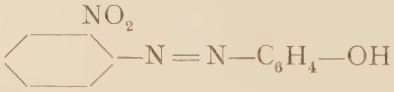
aufzufassen.

Wir dürfen also annehmen, daß das aus Säure und Phenylhydrazin primär gebildete Phenylhydrazon sich entweder vollständig oder größtenteils in die isomere Azoverbindung umlagert und daß in den gelben Lösungen, also auch in den gelben Kristallen, die Azoform vorwiegt. Daß solche Umlagerungen von Hydrazonen in Azokörper und umgekehrt vorkommen, ist durch eine große Zahl von Forschern erwiesen worden. Ich führe einige davon an:

Umwandlung von Hydrazonen in Azokörper. Pherson[1]) erhielt bei der Darstellung der Acylverbindungen des Oxyazobenzols auch die acylierten Chinonphenylhydrazone. Willstätter und Veraguth[2]) wandelten das Chinonbenzoylphenylhydrazon in die isomere Oxyazoform um:



Das Acetylphenylhydrazon und das disubstituierte Hydrazon von Rupe und Labhardt[3]) erleiden diese Umwandlung ebenfalls. Zincke fand, daß aus α-Naphtochinonen und primären aromatischen Hydrazinen p-Oxyazoverbindungen entstehen. Vom β-Naphtochinonbenzoylphenylhydrazon von Mc. Pherson nehmen H. Goldschmidt und O. Löw-Beer[4]) an, daß es sich ebenfalls wie oben umlagert. Ockinger[5]) und Borsche fanden, daß p-Chinone der Benzolreihe sich zwar nicht mit Phenylhydrazin, sondern erst mit o-Nitrophenylhydrazin zu p-Oxyazoverbindungen



vereinigen lassen.

[1]) Berl. Ber. **28,** 2414 (1896).
[2]) Berl. Ber. **40,** 1432 (1907).
[3]) Berl. Ber. **20,** 829 (1887); **32,** 10 (1899).
[4]) Berl. Ber. **38,** 1098 (1905).
[5]) Ann. Chem. **357,** 171 (1907).

Umwandlung von Azokörpern in Hydrazone. R. Meyer[1]) hat gezeigt, daß aus Phenylhydrazin und Mesoxalsäureester dasselbe Reaktionsprodukt entsteht, wie aus Diazobenzolchlorid und Malonsäureester. Eine lange Reihe von Versuchen[2]) verschiedener anderer Forscher hat dazu geführt, der entstehenden Verbindung die Hydrazonformel zuzuschreiben. Sie nehmen also an, daß die primär entstandene Azoverbindung sich in das Hydrazon umlagert.

E. Fischer[3]) hat nachgewiesen, daß das Azophenyläthyl, $C_6H_5—N=N—CH_2CH_3$, sich mit kalten konzentrierten Mineralsäuren in das Acetaldehydphenylhydrazon, $C_6H_5NH-N=CH—CH_3$, umlagert.

O. Dimroth und M. Hartmann[4]) fanden eine Wanderung der Acylgruppe vom Kohlenstoffatom an das Stickstoffatom nach dem Schema:

Sie folgern aus diesen Versuchen, daß Azoverbindungen vom Typus des Benzolazodibenzoylmethans (Benzolazoacetessigester) eine bedeutende Tendenz aufweisen, sich unter Wasserstoffwanderung in die Hydrazone zu verwandeln.

Zu dieser Art von Umlagerungen gehört auch ein von Hantzsch und Hilscher[5]) beschriebener Fall. Die beiden Forscher erhielten nämlich von Aminokörpern 2 isomere Salzreihen:

---

[1]) Berl. Ber. **21,** 118 (1888).

[2]) R. Meyer, Berl. Ber. **24,** 1241 (1891); Japp und Klingemann, Berl. Ber. **20,** 3398 (1887), Ann. Chem. **247,** 190 (1888); V. Meyer, Berl. Ber. **21,** 11 (1888); Haller, Compt. rend. **106,** 1173 (1888); Beyer u. Claisen, Berl. Ber. **21,** 1697 (1888); Claisen, Berl. Ber. **25,** 746 (1892); von Pechmann, Berl. Ber. **25,** 746 (1892); Bamberger, Berl. Ber. **25,** 3201 (1892); **27,** 2591 (1894).

[3]) Berl. Ber. **29,** 793 (1896).

[4]) Berl. Ber. **40,** 4460 (1907).

[5]) Berl. Ber. **41,** 1171 (1908).

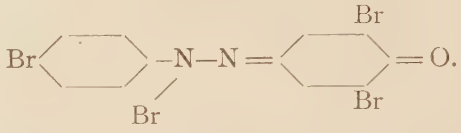
1. hellfarbige, echte Aminosalze:

$$C_6H_5N=N-C_6H_4NR_2HX$$ und

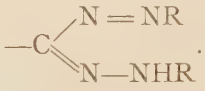
2. dunkelfarbige Chinonhydrazoniumsalze:

$$C_6H_4-NR-N=C_6H_4=NRHX.$$

Schließlich gehört hierher auch die Hewittsche[1]) Beobachtung, daß bei der Einwirkung von Brom auf Oxyazobenzol folgendes Hydrazon entsteht:



Wenn die Diazokondensationen bei Überschuß von Diazobenzolsalzen erfolgen, so erhält man in einigen Fällen die Formazylverbindungen[2]) mit der charakteristischen Gruppe



Man muß also wohl auch hier eine Umlagerung des primär entstandenen Produktes in obigem Sinne annehmen.

Ich habe oben gezeigt, daß die Methylphenylhydrazone und die Diphenylhydrazone polymorph sind und daß sie alle zum mindesten in einer gelben Form A und in einer roten

---

[1]) Berl. Ber. **41,** 1986 (1908).

[2]) Bamberger, Berl. Ber. **24,** 2793 (1891); **24,** 3260 (1891); **25,** 3547 (1892); **27,** 155 (1894); Claisen, Berl. Ber. **25,** 746 (1892); v. Pechmann, Berl. Ber. **25,** 3175 (1892); **27,** 320, 1679 (1894); Bamberger, Berl. Ber. **25,** 3201 (1892); Wislicenus, Berl. Ber. **25,** 2453, 3456 (1892); Bamberger, Berl. Ber. **25,** 3539 (1892); **26,** 2385, 2783, 2978 (1893); **27,** 147 (1894); v. Pechmann, Berl. Ber. **27,** 323, 1693, 2920 (1894); Pinner, Berl. Ber. **27,** 3273 (1894); **28,** 1283 (1895); Kleps, Ztschr. f. physiol. Chem. **19,** 305 (1894); Jagersbacher, Berl. Ber. **28,** 1283 (1895); v. Pechmann, Berl. Ber. **28,** 1688 (1895); Claisen, Ann. Chem. **287,** 368 (1895); Walther, Journ. pr. Chem. [2] **52,** 430 (1895).

Form B existieren. Da nun die Lösungen der Methyl- und der Diphenylhydrazonsäuren alle rot sind, so wird man annehmen können, daß die Lösungen der disubstituierten Hydrazone wegen ihrer tiefroten Farbe der festen roten Form entsprechen werden. Da nun die Diphenylhydrazone in der gelösten Form halbchinoid sind, so werden auch die festen roten Diphenylhydrazone die halbchinoide Form darstellen. Da nun ferner die festen labilen gelben Modifikationen der Diphenylhydrazone in ihrer Farbe sehr den Monophenylhydrazonen gleichen, könnte man vermuten, daß die gelben Diphenylhydrazone vielleicht Äzöformen darstellen, deren Konstitution man natürlich mit Hilfe unserer jetzigen Strukturformeln nicht zum Ausdruck bringen kann, wenn man nicht etwa an die höchst unwahrscheinlichen Wandlungen einer Methyl- oder Phenylgruppe in folgendem Sinne

[1])

denken will.

IV.

Nachdem in dem vorhergehenden Kapitel gezeigt worden ist, daß die durch Einwirkung von Hydrazinen auf Fluorenon und die cyklischen Ketonsäuren entstandenen stickstoffhaltigen Derivate teils hellerfarbig, teils tieferfarbig sind, als die Ketonverbindungen selbst, war es angezeigt, einerseits die durch Hydroxylamin, andrerseits die durch Semikarbazid entstehenden Produkte auf ihre Farbe zu prüfen. Ich habe folgende Farbunterschiede feststellen können:

---

[1]) Anm.: Vergl. den umgekehrten Fall: O. Dimroth u. Hartmann, Berl. Ber. **40**, 4460 (1907).

a) Für Oxime.

Ketonkörper	Körperfarbe	Konzentration	Lösungsfarbe	Lösungsmittel	Extinktionskoeffizienten A für $\lambda = 436$	Extinktionskoeffizienten A für $\lambda = 405$
9-Ketofluoren-4-karbonsäure	zitronengelb	$n/_{250}$	hellzitronengelb	Alkohol	36,2	99,8
Oxim	farblos	—	—	—	—	—
Phenylindonessigsäure	orangegelb	$n/_{500}$	zitronengelb	Benzol	660,8	1321
Oxim	zitronengelb	„	„	„	332,6	1025,7
Chrysoketonkarbonsäure	bordeauxrot	$n/_{1000}$	hellrot	Benzol	557	—
Oxim	gelb	unlösl.	—	—	—	—
Diphenylenketonkarbonsäure	schwefelgelb	—	—	—	—	—
Oxim	hellgelb	unlösl.	—	—	—	—
9-Ketofluoren-4-karbonsäureäthylester	zitronengelb	$n/_{250}$	hellzitronengelb	Alkohol	28,2	118,7
Oxim	farblos	—	—	—	—	—
Phenylindonessigsäuremethylester	gelb	$n/_{500}$	zitronengelb	Benzol	677,6	1111,9
Oxim	gelb	„	gelb	„	239,8	920
Äthylester der Chrysoketonkarbonsäure	gelb	$n/_{1000}$	intensiv gelb	Benzol	730	—
Oxim	safrangelb	—	—	—	—	—

Hieraus ersieht man, daß die Werte der molekularen Extinktionen verschieden sind und daß die Körper- und Lösungsfarbe der Oxime in allen Fällen heller ist, als die der Karbonylverbindungen selbst. Eine ähnliche Farbaufhellung findet beim Übergang sehr vieler anderer farbiger cyklischer und nicht cyklischer Ketone in ihre Oxime statt. Ich führe für die verschiedenen Gruppen dieser Ketone je einige Beispiele an, muß mich aber nur auf Angabe der Körperfarbe beschränken, da keine anderen Literaturangaben über die Farbe vorliegen.

Wie man aus der Zusammenstellung auf S. 54 und 55 erkennt, findet in der Mehrzahl der Fälle Hypsochromie statt, nur bei Nr. 2b, 23, 24, 33 tritt Bathochromie ein.

b) Für Semikarbazone.

Beim Übergang meiner cyklischen Ketonkarbonsäuren in ihre Semikarbazone habe ich folgende Farbänderung konstatiert:

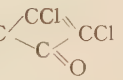
Ketonkörper	Körperfarbe	Konzentration	Lösungsfarbe	Lösungsmittel	Extinktionskoeffizienten	
					A für $\lambda = 436$	A für $\lambda = 405$
9-Ketofluoren-4-karbonsäure	zitronengelb	$n/_{250}$	hellzitronengelb	Alkohol	36,2	99,8
Semikarbazon	farblos	—	—	—	—	—
Phenylindonessigsäure	orangegelb	$n/_{500}$	zitronengelb	Benzol	660,8	132,1
Semikarbazon	zitronengelb	„	gelb	„	526,9	973
Chrysoketonkarbonsäure	bordeauxrot	$n/_{1000}$	hellrot	Benzol	557	—
Semikarbazon	safrangelb	„	zitronengelb	„	1886,4	—

Hieraus folgt, daß die Werte der molekularen Extinktionen verschieden sind und daß die Körperfarbe und Lösungsfarbe der Semikarbazone in allen Fällen heller ist, als die der Karbonylverbindung selbst. Für eine ähnliche Farbaufhellung bei der Umwandlung anderer cyklischer und nicht cyklischer farbiger Ketone in ihre Semikarbazone führe ich auch hier einige Beispiele an:

1. Naphtochinon rot (1,2);	Semikarbazon gelb
2. „ „	Semikarbazonoxim gelb
3. Mononitrobenzalacetophenon hellbraun;	Semikarbazon goldgelb
4. 3-Nitro-4-methylbenzalacetophenon hellgelb;	Semikarbazon farblos
5. 1,2,3,4-Tetrahydronaphtenon farblos;	Semikarbazon gelb
6. 2-Nitro-p-Tolylstyrilketon weiß;	Semikarbazon gelb.

Wie man aus diesen Beispielen sieht, tritt also auch hier meistens Hypsochromie ein. Da man aus der Farbe der festen Körper und der durch bloßen Augenschein beobachteten Lösungsfarbe keine sicheren Schlüsse auf die Beziehungen zwischen der Farbe und der Konstitution organischer Verbindungen ziehen kann, so wird man natürlich auch bei den eben angeführten Ketonverbindungen und

I. Cyklische Monoketone:

1.	Dichlorindenon 	goldgelb	Oxim farblos
2.	Fluorenon	gelb	Oxim hellgelb
2b.	β-Benzyliden-α-Hydrinden	gelblich	Oxim grünlich

II. Cyklische Diketone und Chinone:

3.	Karbofenchonon	gelb	Monoxim farblos
4.	Karbofenchonon	gelb	Dioxim farblos
5.	2-Methyl-2-o-Tolyl-1,3-Diketohydrinden	gelb	Oxim farblos
6.	p-6-Chlor-2,5-Dioxychinon	gelb	Dioxim farblos
7.	o-Benzochinon	tiefrot	Dioxim farblos
8.	o-Benzochinon	tiefrot	isomeres Dioxim gelb
9.	p-Xylochinon	goldgelb	Dioxim farblos
10.	Thymochinon	gelb	Dioxim gelblichweiß
11.	α-Naphtochinon (1,4)	gelb	Dioxim farblos
12.	β-Naphtochinon (1,2)	rot	Dioxim gelb
13.	Acenaphtenchinon	gelb	Dioxim farblos
14.	Retenchinon	orange	Monoxim gelb
15.	Chrysochinon	orangerot	Oxim orangegelb
16.	Phenanthrenchinon	rötlichbraun	Dioxim gelb
17.	Phenanthrenchinon	rötlichbraun	Dioximdimethyläther farblos
18.	Phenanthrenchinon	rötlichbraun	Dioximdiacetylester farblos
19.	Phenanthrenchinon	rötlichbraun	Dioximdibenzoylester farblos
20.	3-Nitrophenanthrenchinon	rot	Dioxim gelbrot
21.	3-Nitrophenanthrenchinon	rot	Dioximdimethyläther blaß gelb
22.	3-Nitrophenanthrenchinon	rot	Dioximdiacetylester blaß gelb
23.	Dinitroanthrachinon	hellgelb	Oxim rosa
24.	Bi-α-Naphtochinon	gelblichweiß	Monoxim rötlichbraun
25.	4-Benzoylfluorenon	bernsteingelb	Monoxim farblos
	4-Benzoylfluorenon	bernsteingelb	Dioxim farblos

III. Nicht cyklische Monoketone:

26.	Phenyl-n-Oktylphenylketon	gelbbraunes Öl	Oxim farblos
27.	4-Methylbenzalacetophenon	hellgelb	Oxim farblos
28.	Methylcinnamylidenacetophenon	gelb	Oxim farblos
29.	4-Methylbenzalacetophenon	hellgelb	Oxim farblos
30.	Cinnamylidenacetophenon	gelb	Oxim farblos
31.	α-Methylcinnamylidenacetophenon	gelb	Oxim farblos
32.	Benzylidenacenaphtenon	gelb	Oxim farblos
33.	$1^1 \cdot 1^3$-Heptadiënlylon-1^5-phen	farblos	Oxim gelb

IV. Nicht cyklische Diketone:

34.	Methylphenyldiketon	gelbes Öl	Oxim farblos
35.	Methylphenyldiketon	gelbes Öl	Dioxim farblos
36.	Acetonylacetophenon	gelb	Monoxim farblos
37.	Acetonylacetophenon	gelb	Dioxim farblos
38.	Nitrobenzil	gelb	Monoxim schwach gelblich
39.	Nitrobenzil	gelb	Dioxim gelblich weiß
40.	Benzil	gelb	Oxim farblos
41.	Benzil	gelb	Dioxim farblos
42.	p-Tolil	gelb	Dioxim farblos
43.	Cuminil	gelb	Dioxim farblos

V. Nicht cyklische Triketone:

44.	Diphenyltriketon	gelb	Trioxim farblos

VI. Nicht cyklische Tetraketone:

45.	Diphenyltetraketon	gelb	1,4-Dioxim farblos
46.	Diphenyltetraketon	gelb	2,3-Dioxim farblos
47.	Diphenyltetraketon	gelb	Tetraoxim farblos
48.	Diphenylhexantetron	gelb	Tetraoxim farblos
49.	Di-p-Tolyltetraketon	gelb	Dioxim farblos

ihren Oximen resp. Semikarbazonen erst durch eine Bestimmung der Absorptionskurven ihrer Lösungen einen Einblick in die wahre Konstitution dieser Verbindungen erhalten.

V.

Im Anschluß an die Untersuchungen über die Lichtabsorption der cyklischen Ketonsäuren und ihrer Derivate habe ich fernerhin noch die Fluoreszenzerscheinungen in dem von Stobbe und Keding[1]) konstruierten Apparate zunächst für Säuren und Ester bestimmt.

Säure und Ester	Lösungsmittel	Konzentration	Intensität	Fluoreszenzfarbe
1. 9-Ketofluoren-4-karbonsäure	Alkohol	$^n/_{250}$	sehr stark	grün
Äthylester	„	„	„	„
2. Phenylindonessigsäure	Benzol	$^n/_{1500}$	stark	blaugrün
Methylester	„	„	sehr stark	grün
3. Phenylindonessigsäure	3 Teile Aceton 1 Teil H_2O	$^n/_{1500}$	mittel	blaugrün
Methylester	„	„	schwach	grün
4. Chrysoketonkarbonsäure	Benzol	$^n/_{1500}$	schwach	dunkelblau
Äthylester	„	„	stark	grün
5. Chrysoketonkarbonsäure	Benzol	$^n/_{15000}$	stark	dunkelblau
Äthylester	„	„	mittel	grün
6. Chrysoketonkarbonsäure	3 Teile Aceton 1 Teil H_2O	$^n/_{1500}$	stark	blauviolett
Äthylester	„	„	mittel	blaugrün
7. 9-Ketofluoren-2-karbonsäure	3 Teile Aceton 1 Teil H_2O	$^n/_{1000}$	stark	blaugrün
Äthylester	„	„	stark	grün

Aus dieser Zusammenstellung ersieht man:

1. Die Farbe und die Intensität der Fluoreszenz wird durch das Lösungsmittel beeinflußt.

2. Die Größe der Verschiedenheit der Fluoreszenzfarbe einer Ketonsäure und ihres Esters steht in demselben Ver-

[1]) W. Keding, Diss. Leipzig 1907, p. 82—83.

hältnis, wie die Verschiedenheit der Körperfarbe. Ist also z. B. die Farbdifferenz zwischen Säure und Ester gering, so sind auch die Fluoreszenzfarben wenig verschieden (vgl. 1 und 2), im gegenteiligen Falle (vgl. 5) sind die Fluoreszenzfarben sehr verschieden.

Da die Farbe und die Konstitution der durch Einwirkung von mono- und disubstituierten Hydrazinen auf die Ketonsäuren entstandenen Reaktionsprodukte verschieden sind, habe ich auch die Fluoreszenzerscheinungen dieser Stoffe bestimmt.

Hydrazon		Lösungsmittel	Konzentration	Intensität	Fluoreszenzfarbe	Konzentration	Intensität	Fluoreszenzfarbe
Phenylhydrazon	der 9-Ketofluoren-4-Karbonsäure	Alkohol	$^n/_{1000}$	sehr schwach	grün	$^n/_{125000}$	—	—
Bromphenylhydrazon		„	„	„	„	„	—	—
Diphenylhydrazon		„	„	—	—	„	sehr schwach	dunkelblau
Methylphenylhydrazon		„	„	—	—	„	„	„
„ des Esters		„	„	—	—	„	„	„
Phenylhydrazon	der Phenylindon-essigsäure	Benzol	$^n/_{3000}$	sehr schwach	grün	$^n/_{125000}$	—	—
Bromphenylhydrazon		„	„	„	„	„	—	—
Diphenylhydrazon		„	„	—	—	„	schwach	violettblau
Methylphenylhydrazon		„	„	—	—	„	„	„
„ des Esters		„	„	—	—	„	„	„
Phenylhydrazon	der Chrysoketon-karbonsäure	Benzol	$^n/_{1000}$	stark	grün	$^n/_{125000}$	—	—
Bromphenylhydrazon		„	„	„	„	„	—	—
Diphenylhydrazon		„	„	—	—	„	schwach	blauviolett
Methylphenylhydrazon		„	„	—	—	„	„	„
„ des Esters		„	„	—	—	„	„	„

Hieraus folgt:

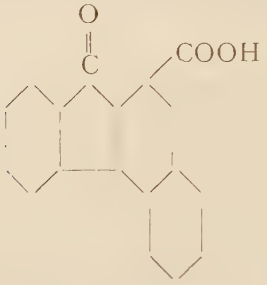
1. Alle Derivate der monosubstituierten Hydrazine, die als Azokörper angesprochenen Verbindungen, fluoreszieren grün.

2. Alle Derivate der disubstituierten Hydrazine, also die wahren Hydrazone, fluoreszieren blau bis violett.

Der Konstitutionsunterschied beider Körperklassen kennzeichnet sich also nicht nur durch die verschiedene Lichtabsorption, sondern auch in der Fluoreszenzfarbe.

B. Experimenteller Teil.

I. Die Chrysoketonkarbonsäure



und ihre Derivate.

Darstellung: Die Chrysoketonkarbonsäure wurde nach dem Verfahren von Stobbe[1]) und Keding dargestellt. Bordeauxrote Nadeln, deren Schmelzpunkt von ihnen zu 285—286° gefunden wurde. Das orange Natriumsalz wurde ebenfalls nach diesem Verfahren erhalten.

Diesen bisherigen Angaben möchte ich hinzufügen, daß das als Ausgangsmaterial benutzte 1-Phenyl-2,3-dikarbonsäureanhydrit erst nach 16maligem Umkristallisieren aus Cumol, Benzol, Eisessig und Nitrobenzol vollkommen rein war. Es schmilzt bei 256°.

Das Phenylhydrazon der Chrysoketonkarbonsäure wurde ebenfalls nach den Angaben von Stobbe[2]) und Keding dargestellt. Gelbe Nadeln, Fp. 241°. Die Molekulargewichtsbestimmung scheiterte an der Schwerlöslichkeit und

[1]) Berl. Ber. **40**, 3387 (1907).
[2]) Berl. Ber. **40**, 3388 (1907).

Zersetzlichkeit des Hydrazons in den hochsiedenden Lösungsmitteln.

Das Bromphenylhydrazon. Darstellung: Die Säure wurde in Eisessigsuspension mit der 3fachen Menge p-Bromphenylhydrazon

$$(C_6H_5Br—N—NH_2)$$
$$H$$

und der erforderlichen Menge Natriumacetat während zehn Minuten auf ca. 60° erwärmt. Hierbei fiel ein gelbes Pulver aus, das mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen und aus Cumol umkristallisiert wurde. Gelbe Nadeln, Fp. 308° unter starker Zersetzung.

0,2411 g Sbst.: 12,8 ccm N (14°; 755 mm).

$C_{24}H_{15}N_2O_2Br$: Ber. N 6,10.
Gef. N 6,20.

In allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es sehr schwer löslich.

Das Diphenylhydrazon existiert in 3 Formen, einer gelben A, einer ziegelroten B und einer dunkelroten C.

Die Darstellung ist ganz analog derjenigen der anderen Hydrazone: 3 g Säure werden in Eisessig suspendiert und mit 2 Mol. Diphenylhydrazinchlorhydrat und der erforderlichen Menge Natriumacetat 10 Minuten lang gekocht. Die Säure geht dabei in Lösung und beim Erkalten fallen dann aus der dunkelroten Lösung rote Nadeln der Form B aus, die aus Cumol umkristallisiert wurden. Fp. 248°.

0,2196 g Sbst.: 12,3 ccm N (761 mm, 16°).
0,2018 g Sbst.: 11,7 ccm N (761 mm, 16°).

$C_{30}H_{20}N_2O_2$: Ber. N 6,36.
Gef. N 6,54; 6,77.

Die Ausführung einer Molekulargewichtsbestimmung des Diphenylhydrazons scheiterte daran, daß es nur in Cumol, Bernsteinsäureester und Nitrobenzol gut löslich war, sich aber

in diesen siedenden Flüssigkeiten zersetzte. Zur Gewinnung der 3 Formen verfährt man folgendermaßen:

I. Beim Fällen der heißen wie kalten, ammoniakalischen und alkalischen roten Lösungen der 3 Formen mit Essigsäure, wurde ein gelber Niederschlag A erhalten, der sich sowohl unter der Flüssigkeit, als auch von derselben befreit, in $2^1/_2$ Stunden in die ziegelrote Form umwandelte.

II. Beim Umkristallisieren, langsamen Abdunsten der Lösungen, oder beim Fällen dieser Lösungen mit Petroläther erhält man die ziegelrote Form B.

III. C ist nur beim Erwärmen der beiden festen Formen A und B zu erhalten.

Alle 3 Modifikationen schmelzen bei 248°. Ihre Gemische zeigen keine Schmelzpunktsdepression. Alle 3 Formen geben die gleichen dunkelroten Lösungen und die gleichen Absorptionsspektra. Die letzteren wurden in einer $\frac{n}{3000}$ Benzollösung in Küvetten von 1 cm Schichtendicke auf photographischem Wege unter Verwendung des kleinen Vogelschen Spektrographen bestimmt. Als Platten dienten Spektralplatten, als Lichtquelle eine Nernstlampe in 30 cm Entfernung, zur Orientierung die Heliumlinien. Die Belichtungsdauer betrug 2 Minuten.

A	Beginn	der	Totalabsorption	$\lambda = 499$
B	„	„	„	$\lambda = 500$
C	„	„	„	$\lambda = 502.$

Hieraus folgt, daß die Lösungen identisch sind. Sie zeigen weder beim Abkühlen noch beim Erwärmen eine Farbänderung. Das Chrysoketonkarbonsäurediphenylhydrazon ist also bimorph.

A geht bei gewöhnlicher Temperatur freiwillig in B über. Eine Umwandlung von B in C wurde bei gewöhnlicher Temperatur nicht beachtet. Das Hydrazon scheint also lange im metastabilen Zustande B zu verharren.

Erhitzt man B, so fängt es bei 180° an, dunkler zu werden und ist bei 220° dunkelrot.

Je eine Probe der festen Formen A, B, C wurden 2 Stunden auf 190° erhitzt. A und B sehen dann dunkler aus, C hat sich nicht verändert. C verändert sich auch bei weiterer Temperaturerhöhung nicht. Bei 220° ist der Farbunterschied der 3 Formen verschwunden. Beim schnellen Abkühlen bleibt die Farbe der 3 Formen unverändert.

Alle 3 Formen geben gleiche tiefrote Schmelzflüsse, welche durch Impfen mit A, B, C immer zu C erstarren.

Aus alledem folgt, daß die 3 Formen im Verhältnis der Monotropie stehen:

$$\underset{\text{(labil)}}{A} \longrightarrow \underset{\text{(labil)}}{B} \longrightarrow \underset{\text{(stabil).}}{C}$$

A und B sind bei allen Temperaturen bis zum Schmelzpunkt labil, C stabil.

Da eine umgekehrte Umwandlung in fester Form nicht gelang, versuchte ich dies in Lösungen. C wandelte sich in allen untersuchten Mitteln in B um. Eine andere Umwandlung war nicht zu konstatieren. Spuren von Lösungsmitteln, die zur bloßen Befeuchtung der festen Objekte dienten, wirkten, wie unter anderen auch Kalning[1]) und Jüntgen[2]) fanden, wie die zur wirklichen Lösung dienenden Flüssigkeiten. Beim Impfen gesättigter Lösungen mit A oder C kristallisierte nur B.

A, B und C sind in allen Mitteln schwer löslich, am besten in Cumol, Nitrobenzol und Bernsteinsäureester. B ist am schwersten löslich, doch sind die Lösungsunterschiede nicht bedeutend.

Das Methylphenylhydrazon wurde in 2 Formen erhalten, einer orangen A und einer dunkelbraunroten B. Die Darstellung ist analog der obigen. Nach $^1/_2$stündigem Kochen scheidet sich aus dem Reaktionsgemisch die Form B als braunrotes Pulver aus, das aus sehr viel Alkohol umkristallisiert wurde. Fp. 190°.

---

[1]) Kalning, Diss., Leipzig 1908, p. 57.

[2]) Jüntgen, Diss, Leipzig 1908, p. 61.

0,1951 g Sbst.: 12,7 ccm N (16°, 758 mm).

$C_{26}H_{18}N_2O_2$: Ber. N 7,41
Gef. N 7,57.

Zur Gewinnung der beiden Formen verfährt man folgendermaßen:

I. A wird beim Ansäuern der roten Alkali- und Ammoniumsalzlösungen erhalten. Es geht allmählich bei gewöhnlicher Temperatur in B über.

II. B wird gewonnen wie die Form B des Diphenylhydrazons der Chrysoketonkarbonsäure. Beide Modifikationen schmelzen bei 190° zu einer tiefroten Flüssigkeit. Das Gemisch beider zeigt keine Schmelzpunktsdepression. Beide Formen geben die gleichen dunkelroten Lösungen und die gleichen molekularen Extinktionen (A). Diese wurden aus den Extinktionskoeffizienten[1]) berechnet, die ihrerseits in $\frac{n}{1000}$ Benzollösungen am Martens-Grünbaumschen Spektralphotometer in 1 mm Schichtendicke gemessen wurden.

$$A : A = 8724; \quad B : A = 8766.$$

Beim Abkühlen und Erwärmen verändert sich die Lösung nicht. A geht freiwillig in B über, in der Wärme wird die Umwandlung beschleunigt. Der tiefrote Schmelzfluß von A oder B erstarrt beim Impfen mit B oder A immer zu B. Hieraus folgt also, daß das Methylphenylhydrazon monotrop ist.

$$\underset{\text{labil}}{A} \longrightarrow \underset{\text{stabil.}}{B}$$

In Lösung und durch bloßes Befeuchten mit Lösungsmitteln wandelte sich immer A in B um, das Umgekehrte wurde niemals konstatiert. A und B sind in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich.

Das Oxim ist sehr schwer zu erhalten. Zu seiner Darstellung kocht man am besten die Säure mit viel 10%iger Eisessiglösung von Hg-Dioxylaminchlorhydrat und der nötigen

[1]) Anm.: Näheres über Extinktionsmessungen siehe das optische Kapitel.

Menge Natriumacetat 3 Stunden lang und filtriert kochend ab. Dabei bleiben sowohl die Harze, als auch die noch unangegriffene Säure in Lösung. Indem man den mit verdünnter Schwefelsäure gewaschenen braungelben Niederschlag noch mehrmals mit einer kochenden 3%igen Hydroxylamin-Eisessiglösung auszieht (mit kochendem Eisessig verwandelt er sich zum Teil in die Säure zurück) erhält man ihn in Form eines gelben Pulvers. Es schmilzt bei 252° unter Zersetzung.

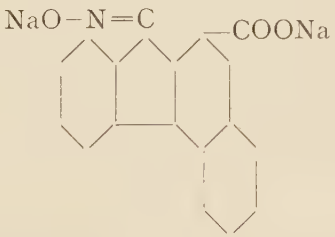
0,1329 g Sbst.: 5,8 ccm N (17°, 747 mm).
0,2642 g Sbst.: 11,81 ccm N (17°, 747 mm).

$C_{18}H_{11}O_3N$: Ber. N 4,84
Gef. N 4,95; 5,07.

Das Oxim ist in allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich und löst sich auch sehr schwer in siedendem Nitrobenzol und Bernsteinsäureester, wobei es sich jedoch zum Teil in die Säure zurückverwandelt.

Die Natriumsalze des Oxims.

a) Das Dinatriumsalz.



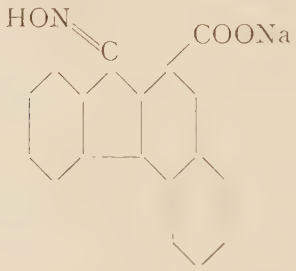
Aus der heißen Lösung des Oxims in 10%iger Natronlauge fällt beim Erkalten das gelbe Dinatriumsalz aus, welches von hellerer Farbe ist, als das Oxim. Das Salz läßt sich ohne wesentliche Änderung der Farbe mit verdünnter Natronlauge auswaschen. Beim Waschen mit verdünntem Alkohol wird es allmählich hydrolysiert unter Rückbildung des dunklerfarbigen Oxims. Die gleiche Ver-

änderung erleidet es bei Gegenwart von Wasser oder auch beim Liegen an feuchter Luft. 0,1966 g Sbst., zweimal mit wenig Alkohol gewaschen, geben 0,0747 g Na_2SO_4.

$C_{18}H_9O_3NNa_2$: Ber. Na 13,73
Gef. Na 12,31.

Der gefundene Wert zeigt, daß das Salz bereits teilweise hydrolysiert war.

b) Das Mononatriumsalz.



Beim Einleiten von Kohlensäure in die wässrig alkalische Lösung des Oxims oder beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser oder Alkohol scheidet sich ein dottergelber Niederschlag aus. Er wurde mit wenig Alkohol ausgewaschen und analysiert.

$C_{18}H_{10}O_9Na$: Ber. Na 7,37
Gef. Na 5,61.

Auch dieses Salz wird leicht durch überschüssiges Wasser oder Alkohol hydrolysiert unter Rückbildung des freien Oxims.

Das Semikarbazon. Darstellung. 4 g Säure wurden in essigsaurer Suspension während 20 Minuten mit 6 g Semikarbazidchlorhydrat und der nötigen Menge Natriumacetat gekocht. Hierauf wurde viel Eisessig zugegeben und erkalten lassen. Der Niederschlag wurde abfiltriert. Er enthielt zum großen Teil die unangegriffene Säure. Nun wurde das in dem Filtrat vorhandene Semikarbazon durch fraktionierte Fällung mit Wasser abgeschieden. Die ersten

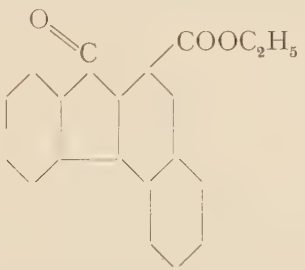
Fällungen waren dunkelbraune amorphe Massen, die ferneren waren pulverförmig und von oranger Farbe, die letzten Fraktionen waren wieder amorph. Nur die pulverförmigen filtrierten Fällungen wurden weiter verarbeitet auf das Semikarbazon und zwar in der Weise, daß die in Eisessig unter Zusatz von Semikarbazidchlorhydrat und Natriumacetat gelöste Substanz wiederholt in der oben beschriebenen Weise mit Wasser fraktioniert gefällt wurde. Dieses Reinigungsverfahren war notwendig, weil das Semikarbazon sich beim Umkristallisieren aus Eisessig oder anderen Solventien zersetzte. Der Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden, da es sich beim Erhitzen ganz allmählich zersetzt.

0,1422 g Sbst.: 15,8 ccm N (754 mm, 16°).

$C_{19}H_{15}O_3N$: Ber. N 12,60
Gef. N 12,84.

Es löst sich in Alkalien und Ammoniak mit gelber Farbe und kann beim sofortigen Fällen mit Säuren unverändert ausgeschieden werden. Bei Stehen färben sich diese Lösungen infolge Zersetzung braunrot und es fällt beim Ansäuern dann zum Teil Chrysoketonkarbonsäure aus.

Der Chrysoketonkarbonsäureäthylester.



Er wurde nach dem Verfahren von Stobbe[1]) und Keding dargestellt. Gelbe Nadeln (aus verdünntem

[1]) Berl. Ber. **40**, 3388 (1907).

Alkohol), Fp. 187—188°. Er ist in allen üblichen Solventien gut löslich.

Das Methylphenylhydrazon wurde nach der bei der Säure angegebenen Methode dargestellt. Nach 2tägigem Stehen des Reaktionsgemisches bei 0° wird durch Wasser eine rote amorphe Masse gefällt, die aus einem Gemenge von Benzol und Petroläther umkristallisiert wurde. Glänzende, rhombische, rote Kristalle von der Farbe des Chromsäureanhydrids. Fp. 180°.

0,165 g Sbst.: 10,1 ccm N (14°, 743 mm).

$C_{32}H_{24}N_2O_2$: Ber. N 6,90
Gef. N 7,03.

Es ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln gut löslich. Durch Umkristallisieren konnte hier keine andere Form erhalten werden.

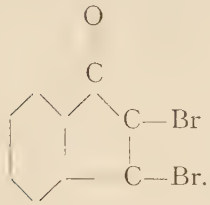
Das Oxim. Zu seiner Darstellung wird die Eisessiglösung des Esters während 30 Minuten mit überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumacetat gekocht. Das safrangelbe Oxim wird dann mit Wasser gefällt, mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen und aus Benzol umkristallisiert. Fp. 199°.

0,1437 g Sbst.: 5,7 ccm N (15,5°, 751 mm).
0,2911 g Sbst.: 11,7 ccm N (15,5°, 751 mm).

$C_{20}H_{15}O_3N$: Ber. N 4,42.
Gef. N 4,55; 4,64.

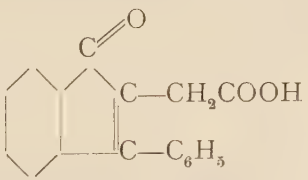
In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es ziemlich gut löslich. In der Farbe ist es vom Oxim der Säure nicht sehr verschieden. Es unterscheidet sich von letzterem jedoch dadurch, daß es sich nur in 20%igen Alkalien und zwar sehr schwer löst. In diesen Lösungen wird es jedoch ziemlich schnell unter Rückbildung der Chrysoketonkarbonsäure zersetzt.

II. Das Dibromindon.



Das Dibromindon ist von Roser[1]), Schloßberg[2]), Glawe[3]) und Lanser[4]) dargestellt worden. Ich wählte das Lansersche Verfahren aus Dibromzimtsäure und Phosphorsäureanhydrid und möchte hinzufügen, daß man, um Zersetzung durch Überhitzen zu vermeiden, am besten so lange im Wasserbad erhitzt, bis der Dibromzimtsäure durch das Phosphorsäureanhydrid ein Mol. Wasser entzogen worden ist und bis das Auftreten der rotgelben Farbe die Bildung des Dibromindons anzeigt. Dann erst destilliert man das Dibromindon über. Orangegelbe Nadeln aus Alkohol; Fp. 123°. Die erforderliche Dibromzimtsäure wurde nach den Angaben von Roser[5]) und die dazu erforderliche Phenylpropiolsäure nach dem Perkinschen[6]) Verfahren bereitet.

III. Die Phenylindonessigsäure



und ihre Derivate.

---

[1]) Berl. Ber. **20,** 1273 (1887); Ann. Chem. **247,** 129 (1888).
[2]) Berl. Ber. **33,** 2425 (1900).
[3]) Berl. Ber. **35,** 2936 (1905).
[4]) Berl. Ber. **32,** 2477 (1899).
[5]) Ann. Chem. **247,** 138 (1888).
[6]) J. Lond. Chem. Soc. **45,** 172 (1884).

Die Phenylindonessigsäure wurde nach der Methode von Stobbe und Vieweg[1]) dargestellt. Ich habe den Angaben dieser Forscher nichts hinzuzufügen. Die Säure ist orangegelb und schmilzt bei 167,5°. Ich fand, daß die gelben, schwach blaugrün fluoreszierenden Lösuungen beim Belichten heller wurden und dann stark blau fluoreszierten.

Das Natriumsalz entsteht in orangen wohl ausgebildeten wasserfreien Kristallen beim Erkalten der heißen Natriumkarbonatlösung der Säure. Es wird aus verdünnter Alkalilauge umkristallisiert.

Das Phenylhydrazon der Phenylindonessigsäure wird analog wie die Hydrazone der Chrysoketonkarbonsäure erhalten. Nach $^1/_2$ stündigem Kochen wird aus dem erkalteten Reaktionsgemisch mit Wasser ein gelber Niederschlag gefällt, der nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 180° schmolz.

0,1818 g Sbst.: 13 ccm N (17°, 748 mm).
0,1472 g Sbst.: 10,6 ccm N (17°, 748 mm).

$C_{23}H_{18}O_2N_2$: Ber. N 7,91
Gef. N 8,16 8,21.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode.

Lösungsmittel: Nitrobenzol.
Molekulare Erhöhung für 100 g = 5025.

Lösungsmittel g	Substanz g	Erhöhung	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.
18,2	0,2865	0,2197	360	354
18,2	0,2049	0,1477	383	

Es ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln wenig löslich, besser in Cumol und Nitrobenzol.

Das p-Bromphenylhydrazon. Darstellung analog der obigen. Es fällt nach kurzem Erhitzen des Reaktionsgemisches gelbbraun aus und wurde aus Cumol umkristallisiert. Gelbes Pulver; Fp. 180° unter Zersetzung.

[1]) Berl. Ber. **35**, 1728 (1902).

0,2135 g Sbst.: 12,3 ccm N (17°, 746 mm).

$C_{23}H_{17}O_2N_2Br$: Ber. N 6,47
Gef. N 6,41.

Es ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich, mäßig in Nitrobenzol.

Das Diphenylhydrazon existiert ebenso wie das Diphenylhydrazon der Chrysoketonkarbonsäure in 3 Formen. A ist hier hellrot, B gelb und C dunkelrot. Darstellung wie oben. Es bleibt in der Reaktionsflüssigkeit gelöst und wird mit Wasser als amorphe Masse (A) gefällt, die nach 2 Stunden fest und gelb (B) wird. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Benzol und Chloroform erhält man ockergelbe Nädelchen der Form B. Fp. 171°.

0,2041 g Sbst.: 11,9 ccm N (17°, 744 mm).

$C_{29}H_{22}O_2N$: Ber. N 6,51
Gef. N 6,62.

Mol.-Gew.-Bestimmung nach der Siedemethode.
Lösungsmittel: Nitrobenzol, mol. Erhöhung für 100 g = 5025.

Lösungsmittel g	Substanz g	Erhöhung	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.
22,43	0,1818	0,092	442,7	430
22,43	0,2016	0,1088	413	

In Chloroform und in Benzol ist die Form B, ebenso wie die beiden anderen Formen mäßig, in Cumol und in Nitrobenzol gut löslich.

Zur Gewinnung der verschiedenen Formen A, B und C verfährt man am besten genau so, wie beim Diphenylhydrazon der Chrysoketonkarbonsäure. Hinzuzufügen ist, daß A bei der Synthese zuerst entsteht und daß die Umwandlungszeit von A in B bei Zimmertemperatur 3 Stunden beträgt.

Alle 3 Formen schmelzen bei 173° zu einer granatroten Flüssigkeit. Gemische der 3 Formen zeigen keine Schmelzpunktsdepression.

Alle 3 Formen geben gleiche dunkelrote Lösungen und gleiche Absorptionsspektra. Diese wurden nach der bereits beschriebenen Methode in einer $^{n}/_{3000}$ Benzollösung und einer Schichtendicke von 3 cm bestimmt.

A λ (Beginn der Totalabsorption) 510
B λ („ „ „) 513
C λ („ „ „) 514.

Erhitzt man A oder B, so werden sie von 80° an dunkler; C verändert sich bei 80° nicht. Beim 5stündigen Erhitzen auf 95° sehen die 3 Proben gleich dunkelrot aus und verändern beim schnellen Abkühlen die Farbe nicht.

Im übrigen gilt für das Verhalten der 3 Formen in fester Form, in Lösung oder beim Befeuchten mit Lösungsmitteln genau dasselbe wie für die 3 Formen des Chrysoketonkarbonsäurediphenylhydrazons. Also auch hier liegt Monotropie vor:

A ⟶ B ⟶ C
labil labil stabil.

Das Methylphenylhydrazon wurde wie das Methylphenylhydrazon der Chrysoketonkarbonsäure in 2 Formen erhalten. Die Form A ist von orangegelber, die Form B von dunkelorangeroter Farbe. Darstellung wie oben. Aus dem tiefroten Reaktionsgemisch wurde nach $^{1}/_{2}$ stündigem Kochen und darauf folgendem Erkalten mit H_2O eine orange amorphe Masse gefällt, die nach kurzer Zeit erstarrte. Sie wurde in Benzol gelöst. Beim Fällen der heißen Lösung mit Petroläther erhielt ich glänzende Blättchen der Form B, die bei 161° schmolzen.

0,1599 g Sbst.: 10,7 ccm N (15°, 752 mm).

$C_{24}H_{20}O_2N_2$: Ber. N 7,61
Gef. N 7,57.

In Benzol und Nitrobenzol ist es gut und in Alkohol mäßig löslich.

Die beiden Formen A und B gewinnt man folgendermaßen:

I. A entsteht bei der Zersetzung der Alkali- und Ammoniumsalze beider Formen (vergl. Gewinnung der Form A vom Methylphenylhydrazon der Chrysoketonkarbonsäure). Ferner erhält man es beim Fällen der kalten Benzollösungen mit kaltem Petroläther.

II. B erhält man beim Umkristallisieren beider Formen und auch beim Fällen der heißen Benzollösungen mit Petroläther.

A und B schmelzen ebenso wie ihr Gemisch bei 190° zu einer roten Flüssigkeit. Beide Formen geben bordeauxrote Lösungen, gleiche Extinktionskoeffizienten und also auch die gleichen Werte für die molekulare Extinktion = A. Gemessen wurde in $^n/_{1000}$ Benzollösungen bei einer Schichtendicke von 1 mm und bei einer Wellenlänge λ 436.

$$A : A = 8799$$
$$B : A = 8772.$$

Die Lösungen sind beim Abkühlen und Erwärmen unveränderlich. Bei gewöhnlicher Temperatur wurde eine Umwandlung von A nach B nicht beobachtet. Erhitzt man A, so wird es bei 40° dunkler und ist bei 100° dunkelorangerot geworden. Erhitzt man je eine Probe von A und B eine Stunde lang auf 70°, so ist B unverändert geblieben, A sieht wie B aus. Plötzliches Abkühlen ändert die Farbe nicht.

Im übrigen verhalten sich die Formen A und B dieses Methylphenylhydrazons wie die Formen A und B des Methylphenylhydrazons der Chrysoketonkarbonsäure. A und B sind also monotrop.

$$\underset{\text{labil}}{A} \longrightarrow \underset{\text{stabil.}}{B}$$

Wurde B mit kaltem Petroläther befeuchtet, so war es nach 24 Stunden heller geworden. B ist leichter löslich als A.

Das Oxim[1]) der Phenylindonessigsäure wurde durch

[1]) Vieweg, Diss., Leipzig 1902, versuchte die Oxime der Säure und des Esters in wässrig alkalischer Lösung mit wässriger Hydroxylaminlösung zu erhalten, gelangte aber in beiden Fällen zu einem bei 202° zersetzlichen nicht näher charakterisierten Körper.

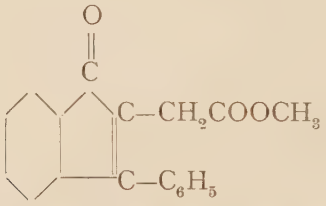
15 Minuten langes Kochen einer Eisessiglösung der Säure mit überschüssigem salzsauren Hydroxylamin und Natriumacetat erhalten. Beim Erkalten der Reaktionsflüssigkeit fällt ein zitronengelber Niederschlag aus, der wiederholt aus Eisessig umkristallisiert wurde. Fp. 205° unter Zersetzung.

0,1352 g Sbst.: 5,8 ccm N (15°, 757 mm).
0,2621 g Sbst.: 11,92 ccm N (15°, 757 mm).

$C_{17}H_{33}O_3N$: Ber. N 5,02
Gef. N 5,00; 5,30.

Es ist ziemlich wenig löslich in den gewöhnlichen Solventien. Mit Alkalien und kohlensauren Alkalien entstehen gelbe Lösungen. Die Natriumbestimmungen der auf verschiedene Weise[1]) erhaltenen Salze stimmten weder auf das Di- noch auf das Monosalz.

Der Phenylindonessigsäuremethylester.



Er wurde aus dem Silbersalz, das nach den Angaben von Vieweg erhalten wurde, durch 4stündiges Kochen mit 3 Mol. Jodäthyl in acetonischer Suspension dargestellt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol hatten die goldgelben Nadeln den Schmelzpunkt 108,5°.

0,2014 g Sbst.: 0,5721 g CO_2; 0,0952 g H_2O
0,1267 g Sbst.: 0,5296 g CO_2; 0,0861 g H_2O.

$C_{18}H_{14}O_3$: Ber. C 77,6; H 5,03.
Gef. C 77,48; 77,57. H 5,25; 5,14.

Der Ester ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

[1]) Vergl. die Darstellung der Natriumsalze des Oxims der Chrysoketonkarbonsäure und Schmidt und Söll, Berl. Ber. **40**, 2454 (1907).

Das Methylhydrazon.

Darstellung wie bei den anderen Hydrazonen. Das Reaktionsgemisch blieb 2 Tage bei 0° stehen. Wasser fällte ein dunkelrotes Pulver, das aus Benzol, in dem es gut löslich ist, umkristallisiert wurde. Kongobraune Kriställchen. Fp. 111°.

0,1653 g Sbst.: 10,7 ccm N (16°, 756 mm).

$C_{25}H_{22}O_2N_2$: Ber. N 7,33
Gef. N 7,53.

Löslich in Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff; schwer löslich in Äther. Polymorphie wurde bei diesen Methylphenylhydrazonen nicht beobachtet, wahrscheinlich deshalb nicht, weil es nur auf synthetischem Wege und niemals aus einem seiner Derivate hergestellt wurde. Bei den anderen Hydrazonen der Säuren entstand bekanntlich bei der Zersetzung ihrer Salze zuerst die labilste Form.

Das Oxim wurde durch 10 Minuten langes Kochen einer Eisessiglösung von Phenylindonessigsäuremethylester, salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat dargestellt und durch Wasser in Form eines gelben Niederschlags gefällt. Goldgelbe Nadeln, Fp. 180° (aus Alkohol).

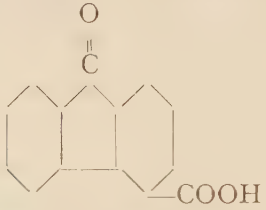
0,1458 g Sbst.: 6 ccm N (16°, 755 mm)
0,2846 g Sbst.: 12,18 ccm N (16°, 755 mm).

$C_{18}H_{15}O_3N$: Ber. N 4,79
Gef. N 4,73, 4,92.

Es ist dunkler als das Oxim der Säure, obgleich der Ester heller ist, als die Säure. In den üblichen Solventien ist es leicht löslich. In konzentrierten Alkalien löste es sich allerdings schwer. Diese Lösungen waren ziemlich gleichfarbig mit den gleichkonzentrierten Lösungen des Esteroxims in 90%igem Alkohol. Das Natriumsalz in einheitlicher Form zu gewinnen, glückte nicht, da es sich sehr leicht hydrolysiert. Das aus absolut-alkoholischer Lösung mit absolutem Äther gefällte und mit absolutem Alkohol gewaschene Salz lieferte folgenden Analysenwert:

0,242 g Sbst.: Na_2SO_4 = 0,0463 g
$NC_{18}H_{14}O_3Na$: Ber. Na 7,64
Gef. Na 6,21.

IV. Die 9-Ketofluoren-4-karbonsäure



und ihre Derivate.

Die Säure wurde nach dem Verfahren von Graebe und Aubin[1]) durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Diphensäure dargestellt. Die Diphensäure wurde nach Graebe und Aubin[2]) aus Phenanthrenchinon, Kaliumbichromat und Schwefelsäure bereitet. Es empfiehlt sich, das Phenanthrenchinon nach Götz[3]) in äußerst feine Verteilung zu bringen. Ferner erhitzte ich das Gemisch nicht, wie Graebe und Aubin angeben, 4 Stunden zum heftigen Sieden, weil hierbei die gebildete Säure am Boden anklebt, sich zersetzt und leicht ein Zerspringen der Gefäße herbeiführt. Vielmehr hielt ich die Masse in einem irdenen Topfe mit durchbohrtem Deckel durch beständiges Rühren 10 Stunden in gelindem Sieden und erhitzte dann zum Schluß noch kurze Zeit bis zum kräftigen Sieden.

Die 9-Ketofluoren-4-karbonsäure ist gelb, schmilzt bei 227° und ist in heißem Benzol und Alkohol löslich.

Das Natriumsalz, welches nach Graebe und Aubin erhalten wurde und nach den Befunden dieser Forscher 6 Mol. Kristallwasser enthält, ist ebenfalls gelb.

Das Phenylhydrazon wird ganz analog wie die übrigen beschriebenen Hydrazone dargestellt. Nach $^1/_4$stündigem

[1]) Ann. Chem. **247**, 275 (1888).
[2]) Ann. Chem. **247**, 263 (1888).
[3]) Wien. Monatsh. **23**, 29 (1902).

Kochen fällt aus dem Reaktionsgemisch ein gelber Niederschlag aus, der aus Cumol umkristallisiert wurde. Gelbes Pulver, Fp. 205°. Graebe und Aubin erhielten denselben Körper 1. beim Erhitzen der 9-Ketofluoren-4-karbonsäure mit überschüssigem Phenylhydrazin und 2. beim Vermischen der beiden Lösungen eines diphenylenketonkarbonsauren Salzes mit dem Chlorhydrat des Phenylhydrazins.

Mol.-Gew.-Bestimmung nach der Siedemethode.
Lösungsmittel: Nitrobenzol, mol. Erhöhung für 100 g = 5025.

Lösungsmittel g	Substanz g	Erhöhung.	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.
18,9	0,2119	0,186	303,1	314
18,9	0,2843	0,2235	338,1	

Es ist in Alkohol und in Benzol löslich.

Das Bromphenylhydrazon wird analog wie oben dargestellt. Das Reaktionsgemisch bleibt 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und wird dann aufgekocht. Es fällt dabei ein bräunliches Pulver aus, das aus Cumol umkristallisiert wurde. Ockergelbe Nädelchen; Fp. 260° unter Zersetzung.

0,2122 g Sbst: 13,2 ccm N (14°, 750 mm).

$C_{20}H_{12}O_2N_2Br$: Ber. N 7,13
Gef. N 7,20.

In Benzol und in Alkohol ist es schwer löslich, in Äther und Schwefelkohlenstoff fast unlöslich.

Das Diphenylhydrazon existiert in 3 Formen, einer hellroten A, einer gelben B, und einer dunkelroten C. Darstellung analog wie oben. Es fällt nach 2tägigem Stehen aus dem Reaktionsgemisch in der Form A als amorphe rote Masse aus, die nach Verlauf eines Tages fest und gelb (Form B) wird. Safrangelbe Nadeln aus Benzol; Fp. 143° unter Rotfärbung (Umwandlung in die Form C).

0,1885 g Sbst.: 12 ccm N (15°, 746 mm).

$C_{26}H_{17}O_2N_2$: Ber. N 7,18
Gef. N 7,31.

Mol.-Gew.-Bestimmung nach der Siedemethode.
Lösungsmittel: Nitrobenzol, mol. Erhöhung für 100 g = 5025.

Lösungsmittel g	Substanz g	Erhöhung	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber.
20,3	0,3120	0,2085	370,1	390
20,3	0,2611	0,165	382	

Es ist wenig in Benzol, besser in Alkohol, Cumol und Nitrobenzol löslich.

Zur Gewinnung der Formen A, B und C verfährt man wie beim Diphenylhydrazon der Phenylindonessigsäure. Hinzuzufügen ist, daß A hier auch beim Fällen der Benzollösungen mit Petroläther vorübergehend gewonnen wird. Diese Kriställchen werden trübe und gehen ebenso wie die aus den Salzen abgeschiedenen roten Flocken der Form A in die gelbe Form B über. A und C schmelzen ebenso wie B bei 143° zu einem granatroten Schmelzfluß, der beim Impfen mit A, B oder C immer zu C erstarrte. Alle 3 Formen geben dunkelrote Lösungen und gleiche Absorptionsspektra. Sie wurden in gleicher Weise wie früher angegeben bestimmt, und zwar in $^n/_{1000}$ Alkohollösungen und 2 cm Schichtendicke.

A λ (Beginn der Totalabsorption) 505
B λ „ „ „ 509
C λ „ „ „ 508.

Beim Erhitzen auf 90° fängt B an, dunkler zu werden und ist bei 120° dunkelrot. Werden Proben von A, B und C 2 Stunden auf 90° erhitzt, so erscheinen A und B rot, C hat sich nicht verändert. Werden die 3 Proben 3 Stunden auf 110° erhitzt, so haben sie die gleiche dunkelrote Farbe; beim Abkühlen bleibt die Farbe bestehen. Im übrigen gilt

für A, B und C dasselbe was über A, B und C beim Diphenylhydrazon der Phenylindonessigsäure gesagt wurde. Also auch hier besteht Monotropie und zwar

$$\underset{\text{labil}}{A} \longrightarrow \underset{\text{labil}}{B} \longrightarrow \underset{\text{stabil.}}{C}$$

Das Methylphenylhydrazon erhielt ich in 2 Formen, einer orangegelben A und einer dunkelorangeroten B. Es ist also dimorph. Darstellung analog wie oben. Das Reaktionsgemisch wurde $^1/_2$ Stunde gekocht und nach dem Erkalten mit Wasser eine braune amorphe Masse gefällt. Diese wurde aus Benzol umkristallisiert und liefert dabei rote Nadeln vom Fp. 151°.

0.1653 g Sbst.: 12,4 ccm N (15°, 754 mm).

$C_{21}H_{15}O_2N_2$: Ber. N 8,53
Gef. N 8,70.

In Benzol und in Alkohol ziemlich gut, in Cumol sehr gut löslich, in Äther und Schwefelkohlenstoff sehr schwer löslich.

I. A entsteht beim Ansäuern der Alkali- und Ammoniumsalzlösung beider Formen, ferner beim Fällen der Benzol- und Chloroformlösungen beider Formen mit Petroläther.

II. B erhält man beim Umkristallisieren beider Formen.

A und B schmelzen ebenso wie ihr Gemisch bei 151° zu roten Schmelzflüssen, die trotz Impfens mit B oder A immer nur zu B erstarrten. Beide Formen geben bordeauxrote Lösungen und die gleichen molekularen Extinktionen (A) für $\lambda = 436$. Gemessen wurde in $^n/_{500}$ Alkohollösungen bei 1 mm Schichtendicke

$$A : A = 8750$$
$$B : A = 8863.$$

Die Lösungen verändern sich durch Erwärmen oder Abkühlen nicht. Bei gewöhnlicher Temperatur konnte ich keine Veränderung von A wahrnehmen. Erhitzt man A, so wird es bei 100° dunkler und ist bei 140° rot geworden. Erhitzt man je eine Probe von A und B 2 Stunden auf 105°,

so wird A orange und B bleibt unverändert. Erhitzt man auf 130°, so sehen beide Proben gleich aus, B ist unverändert. Plötzliches Abkühlen der kurze Zeit auf 105 und 130° erhitzten Formen bleibt ohne Einfluß auf die Farbe. In ihrem sonstigen Verhalten gleichen A und B den entsprechenden Formen des Methylphenylhydrazons der Chrysoketonkarbonsäure, sind also monotrop.

$$\underset{\text{labil}}{A} \longrightarrow \underset{\text{stabil.}}{B}$$

Beim Befeuchten mit Petroläther geht B nach 3 Tagen in A über.

Das Oxim wurde nach Graebe[1]) aus dem Natriumsalze und dem Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung dargestellt. Farblose Krusten aus Alkohol, Fp. 263°. Die Versuche, feste Natriumsalze des Oxims zu eliminieren nach den besprochenen Verfahren (vergl. Oxim der Chrysoketonkarbonsäure und Oxim der Phenylindonessigsäure), mißlangen. Der Forscher fand, daß die alkalischen und kohlensauer-alkalischen Lösungen des Oxims gelb sind. Ich stellte dasselbe bei der absolut alkoholischen Natriumäthylatlösung fest. Aus allen diesen Lösungen wurde mit Säuren resp. mit Äther das Oxim unverändert gefällt.

Das Semikarbazon. Darstellung: 3 g Säure werden in essigsaurer Lösung mit 3 Mol. Semikarbazidchlorhydrat und der erforderlichen Menge Natriumacetat 10 Minuten lang erhitzt. Es fällt ein weißes Pulver aus, das aus Benzol umkristallisiert wurde, Fp. 280°.

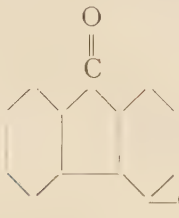
0,1648 g Sbst.: 21,5 ccm N (15°, 759 mm).

$C_{17}H_{17}O_3N_3$: Ber. N 14,94
Gef. N 15,24.

Es ist in Benzol, Alkohol und Schwefelkohlenstoff löslich. Ferner löst es sich in Alkalien und Ammoniak farblos und wird durch Säuren unverändert gefällt.

[1]) Ann. Chem. **247**, 280 (1888).

Der 9-Ketofluoren-4-karbonsäureäthylester.



Dieser Ester wurde ebenfalls nach der Methode von Graebe und Aubin durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die absolut alkoholische Säurelösung erhalten. Aus Alkohol kristallisiert er in goldgelben Nadeln, aus Benzol in großen schwefelgelben Prismen, die an der Luft durch Verwitterung trübe werden. Die frisch aus Benzol umkristallisierte, lufttrockene Substanz wurde 6 Stunden auf 80° erhitzt.

0,765 g Sbst. verlor dann 0,3321 g Benzol.

$C_{16}H_2O_3 + 2C_6H_6$: Ber. C_6H_6 38,2%.
Gef. C_6H_6 40,3%.

Hiernach enthält der Ester 2 Mol. Kristallbenzol.

Das Methylphenylhydrazon wird analog wie oben dargestellt. Nach 2tägigem Stehen bei 0° fällt Wasser aus dem Reaktionsgemisch ein rotes Pulver, das aus Benzol und Petroläther umkristallisiert wurde. Große, rote, glänzende, rhombische Kristalle, Fp. 99°.

0,1614 g Sbst.: 11,2 ccm N (15°, 750 mm).

$C_{23}H_{19}O_2N_2$: Ber. N 7,87
Gef. N 8,01.

In allen Solventien ist es gut löslich.

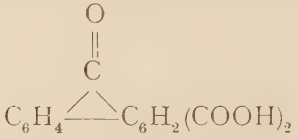
Das Oxim entstand beim Aufkochen einer Eisessiglösung des Esters mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumacetat. Es wurde aus der Reaktionsflüssigkeit mit Wasser in weißen Flocken gefällt, die aus Alkohol umkristallisiert wurden, Fp. 112°.

0,1296 g Sbst.: 6,2 ccm N (17°, 746 mm).
0,2413 g Sbst.: 11,25 ccm N (17°, 746 mm).

$C_{16}H_{13}O_3N$: Ber. N 5,24.
Gef. N 5,44; 5,31.

Es ist leicht in den gebräuchlichen Solventien löslich. In konzentrierten Alkalien löst es sich mit schwach gelblicher Farbe. Es gelang nicht ein Natriumsalz zu eliminieren.

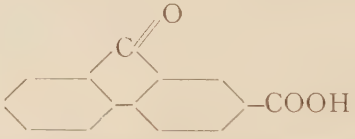
V. Die Diphenylenketondikarbonsäure



und ihre Derivate.

Darstellung: Die Säure wurde nach der Methode von Bamberger und Hooker[1]) durch Oxydation von Retenchinon in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat dargestellt. Der Sitz der einen COOH-Gruppe in der Formel

ist dadurch bekannt, daß durch Oxydation eine Säure:



entsteht. Der Sitz der anderen COOH-Gruppe ist unbekannt. In allen Solventien ist diese Dikarbonsäure sehr schwer löslich. Aus Eisessig gelbes Pulver, das wie angegeben bei 270° noch nicht schmilzt.

Das Retenchinon wurde nach der Methode von Bamberger[2]) durch Oxydation von Reten mittels Chromsäure

[1]) Ann. Chem. **229**, 152 (1885).
[2]) Ann. Chem. **229**, 117 (1885).

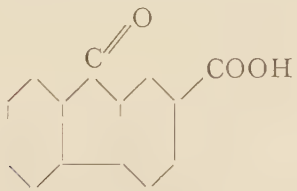
in Eisessiglösung gewonnen. Ich fand, daß das Chinon in besserer Ausbeute und in großen reinen Kristallen erhalten wurde, wenn ich das Oxydationsgemisch nicht, wie Bamberger angibt, 2 Stunden kochte, sondern 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen ließ.

Das gelbe Natriumsalz stellte ich durch Lösen der Säure in Natronlauge und Fällen mit Alkohol dar. Umkristallisiert wurde es aus viel verdünnter Natronlauge.

Der Äthylester[1]) wurde nach einem von Bamberger und Hooker vorgeschriebenen Verfahren durch Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff in eine alkoholische Suspension der Säure dargestellt. In Alkohol und Benzol ziemlich gut löslich. Aus Alkohol goldgelbe Nadeln vom Fp. 114,5°, die dunkler sind als die Säure.

Das Oxim wurde nach den Angaben der beiden obigen Forscher aus dem Ammoniumsalz und Hydroxylaminchlorhydrat erhalten. Die Körperfarbe ist strohgelb und heller wie die der Säure und des Esters. Über 270° zersetzt es sich. Es ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich. Beim Lösen in siedendem Eisessig zersetzt es sich. Es löst sich in Alkalien mit gelber Farbe.

VI. Die 9-Ketofluoren-2-karbonsäure



und ihre Derivate.

Die Säure wurde von Bamberger[2]) bei der trocknen Destillation der Diphenylenketondikarbonsäure und deren

[1]) Ann. Chem. **229,** 154 (1885).
[2]) Ann. Chem. **229,** 156 (1885).

Silbersalz erhalten. Die Ausbeute wird nach Fortner[1]) verbessert, wenn man ein Gemisch der Silbersalze der Oxyisopropyldiphenylenketonkarbonsäure und der Diphenylenketondikarbonsäure im Vakuum destilliert. Ich stellte die Säuren nach beiden Verfahren dar. Die Ausbeute war jedoch immer recht gering. Ich konnte dieselbe verdoppeln, wenn ich die Monokarbonsäure nicht „durch dreistündiges gelindes Erhitzen überdestillierte", sondern ausblühen ließ und dann mechanisch vom Rückstand befreite. Eine geringe Menge weniger reine Säure konnte ich dann noch durch Auslaugen des gepulverten Rückstandes mit Natronlauge erhalten. Bamberger fand, daß sie fast ohne Zersetzung sublimiert. Nach meinen Beobachtungen zersetzte sie sich jedoch dabei beträchtlich. Goldgelbe glänzende Blättchen (aus Alkohol). Sie ist in Alkohol und Eisessig löslich, in Benzol schwer löslich.

Das Natriumsalz stellte ich durch Vermischen von alkoholischer Natriumäthylatlösung und alkalischer Säurelösung dar. Umkristallisiert wurde es aus 90%igem Alkohol. Gelbes Pulver.

Der Methylester wurde nach Fortners[2]) Angaben aus dem Säurechlorid mit Methylalkohol dargestellt. Glitzernde gelbe Nadeln aus Methylalkohol, die heller farbig als die Säure sind; Fp. 181°.

Bestimmung der Hydrolyse der Salze der Ketone, Ketonsäureester und Ketonsäuren.

Die Hydrolyse der verschiedenen Salze wurde folgendermaßen bestimmt: Je 0,0002 Mol. einer jeden Substanz wurden in 3 verschiedenen Versuchsreihen einmal in 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure, einmal in 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure und einmal in 1 ccm 85%iger Trichloressig-

[1]) Wien. Monatsh. **25**, 451 (1904).
[2]) Wien. Monatsh. **25**, 451 (1904).

säure gelöst. Hierauf wurde mit H_2O titriert. Falls hierbei ein Niederschlag ausfiel, wurde er mit Methylacetat wieder in Lösung gebracht. Die Hydrolyse der Salze war jedoch niemals vollständig, da die Lösungen auch bei großem Wasserüberschuß eine dunklere Farbe behielten, als die gleichprozentigen Lösungen in einem indifferenten Lösungsmittel. Es wurde daher nur soweit titriert, bis keine sichtbare Farbaufhellung mehr eintrat, also bis zur Farbkonstanz der Lösungen. Bei Verwendung von Vergleichslösungen ließ sich dieser Punkt einigermaßen genau fixieren. Die Zahl der verbrauchten ccm Wasser diente als Maßstab für die Basizität: Der Wert für Dibromindon sei 1a, der für Fluoren sei 1b und der für Chrysoketonkarbonsäureester sei 1c. In den folgenden Tabellen ist das Ergebnis dieser 3 Versuchsreihen zusammengestellt.

a) Bestimmung der Basizität der Ketokörper in 1 ccm H_2SO_4.

Ketokörper	Lösungsfarbe vor der Titration	Lösungsfarbe nach der Titration	Verbrauchte ccm H_2O	Basizität
Dibromindon	dunkelgrün	hellrot	1,9	1a
Phenylindonessigsäure-methylester	dunkelgrün	dunkelgelb	1,2	0,616a
Phenylindonessigsäure	dunkelgrün	orange	0,8	0,4398a
Fluorenon	dunkelrot	zitronengelb	1,0	1b
9-Ketofluoren-4-karbonsäureäthylester	dunkelrot	zitronengelb	0,7	0,7b
9-Ketofluoren-4-karbonsäure	dunkelrot	zitronengelb	0,5	0,5b
Chrysoketonkarbonsäureäthylester	dunkelviolett	rotgelb	2,5	1c
Chrysoketonkarbonsäure	dunkelviolett	rot	0,9	0,36c

b) Bestimmung der Basizität der Ketokörper in 2 ccm H_2SO_4.

Ketokörper	Lösungsfarbe vor der Titration	Lösungsfarbe nach der Titration	Verbrauchte ccm H_2O	Basizität
Dibromindon	dunkelgrün	hellrot	4,0	1a
Phenylindonessigsäure-methylester	dunkelgrün	dunkelgelb	2,2	0,55a
Phenylindonessigsäure	dunkelgrün	orange	1,6	0,40a
Fluorenon	dunkelrot	zitronengelb	1,9	1b
9-Ketofluoren-4-karbonsäureäthylester	dunkelrot	zitronengelb	1,3	0,684b
9-Ketofluoren-4-karbonsäure	dunkelrot	zitronengelb	0,8	0,421b
Chrysoketonkarbonsäure-äthylester	dunkelviolett	rotgelb	4,5	1c
Chrysoketonkarbonsäure	dunkelviolett	rot	1,7	0,377c

c) Bestimmung der Basizität der Ketokörper in 1 ccm Trichloressigsäure.

Ketokörper	Lösungsfarbe vor der Titration	Lösungsfarbe nach der Titration	Verbrauchte ccm H_2O	Basizität
Dibromindon	rot	hellrot	1,4	1a
Phenylindonessigsäure-methylester	rot	zitronengelb	0,8	0 571a
Phenylindonessigsäure	rot	orange	0,5	0,357a
Fluorenon	hellrot	zitronengelb	0,7	1b
9-Ketofluoren-4-karbonsäureäthylester	hellrot	zitronengelb	0,5	0,714b
9-Ketofluoren-4-karbonsäure	hellrot	zitronengelb	0,35	0,50b
Chrysoketonkarbonsäure-äthylester	dunkelrot	orange	1,8	1c
Chrysoketonkarbonsäure	dunkelrot	rot	0,7	0,40c

VII. Die Ausführung der optischen Untersuchungen.

Die Bestimmung der Absorptionskurven erfolgte in der von Hartley, Baly, Desch und Hantzsch angewandten und bereits angegebenen Weise. Bestimmt wurden die Kurven des Fluorenons und der Ketonsäuren und ihrer Ester und schließlich die ihrer Phenyl- und Diphenylhydrazone. Die Säuren und ihre Derivate wurden immer in der gleichen Flüssigkeit gelöst und die Lösungen, wenn möglich, auf gleiche Konzentration gebracht. Die Absorptionsspektren dieser Lösungen wurden, bei gleichen Schichtendicken, photographisch, am kleinen Vogelschen Spektrographen[1]) aufgenommen. Als Lichtquelle diente eine Nernstlampe in 30 cm Entfernung vom Spalt des Apparates. Als photographische Platten dienten die Spektralplatten von Wratten und Wainwright, St. Croydon. Eine solche Platte gestattete 21 Aufnahmen entsprechend 21 verschiedenen Schichtendicken zu machen; außerdem wurde noch das Heliumspektrum, das zur Orientierung diente, mit aufgenommen. Die Belichtungsdauer war stets 2 Minuten.

Der Beginn der totalen Absorption bei den verschiedenen Schichtendicken wurde in Wellenlängen und daraus die reziproken Werte in 4-stelligen ganzen Zahlen bestimmt. Diese Zahlen wurden bei Aufzeichnung der Kurven als Abszissen und die Logarithmen der zugehörigen Schichtendicken als Ordinaten aufgetragen.

Da die Platten für das violette Ende des sichtbaren Spektrums ziemlich unempfindlich sind, so ist der hieraus abgeleitete Verlauf der Kurven in diesem Wellenlängengebiete nicht ganz genau. Man darf diesem Stück der Kurve nur wenig Bedeutung beimessen.

Da es technischer Schwierigkeiten halber nicht immer möglich war, die Ketonsäuren und ihre Derivate in gleich konzentrierten Lösungen zu untersuchen, die einzelnen Kurven aber immer nur vergleichbar sind, wenn sie für die gleiche

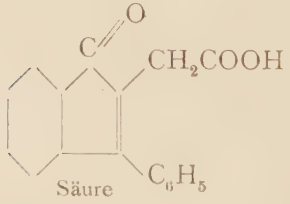
[1]) Vogel, Handbuch der Photographie II, 215.

Konzentration gelten, mußten die Schichtendicken in einigen Fällen nach dem Beerschen Gesetz für eine gemeinschaftliche Konzentration umgerechnet werden.

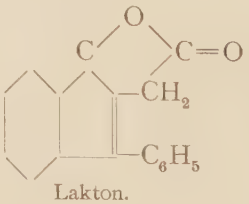
Nach diesem Gesetze soll nämlich die Absorption einer Lösung gleich bleiben, wenn das Verhältnis von $\frac{\text{Konzentration}}{\text{Schichtendicke}}$ gleichbleibt.

Das Beersche Gesetz hat nicht allgemeine Gültigkeit, ist aber von Hantzsch und anderen für weite Konzentrationsänderungen, speziell bei vielen Azokörpern und Chinonen als richtig erwiesen worden. Da es sich nun hier um indifferente Lösungsmittel handelt, ist seine Gültigkeit von vornherein wahrscheinlich. Bei allen denjenigen Lösungen, auf die das Gesetz Anwendung fand, wurde seine Gültigkeit noch dadurch geprüft, daß die Grenzen der Absorption für die in Betracht kommenden Konzentrationen bei 2 entsprechenden Schichtendicken bestimmt wurden. In allen Fällen waren die Werte für λ gleich.

Zu der Bestimmung der Phenylindonessigsäurekurven ist noch folgendes zu bemerken. Die Bestimmungen geschahen zunächst probeweise in $^{n}/_{3000}$ Lösung. Dabei konstatierte ich, daß der Verlauf der Kurve ein ganz unregelmäßiger war und daß ferner bei 2 Versuchen die Absorptionsbanden der gleichen Schichtendicken nicht übereinstimmten. Meine Vermutung, daß die Lösung lichtempfindlich sei, bestätigte sich insofern, als bei der Belichtung durch Sonnenstrahlen eine Aufhellung erfolgte. Da die Lösung vor dem Belichten grün und nachher blau fluoresziert, ebenso blau wie eine gleichprozentige Phenylhydrindenacetolaktonlösung, ist die Möglichkeit vorhanden, daß sich die Säure im Licht in das Lakton umlagert:



Säure



Lakton.

Beim Belichten in fester Form habe ich keine Änderung konstatiert. Um nun bei der Phenylindonessigsäure die richtigen Werte für die Grenzen der Absorption zu erhalten, mußte zunächst festgestellt werden, in welcher Zeit sich die geringste Menge der Lösung, in welcher die Absorption bestimmt werden sollte — hier also 2 mm Schichtendicke — beim Belichten unter den angegebenen Versuchsbedingungen verändert.

Dies geschah mit Hilfe des König-Martens-Grünbaumschen Spektralphotometers. Eine Röhre von 1 mm Schichtendicke enthielt ungefähr die oben genannte Menge Lösung. Wurde nun so schnell als möglich der Extinktionswert einer $^{n}/_{750}$ Lösung festgestellt und dann 2 Minuten wie oben angegeben belichtet, so änderte sich der Wert um ca. $5\,^{0}/_{0}$. Wenn die Röhre jedoch nach der ersten Messung 2 Minuten im Dunkeln aufbewahrt wurde, so differierten die Werte der zweiten Messung nur um höchstens $1{,}25—1{,}5\,^{0}/_{0}$ von denen der ersten.

Bei nur 1 Minute Belichtungsdauer war die Differenz $2\,^{0}/_{0}$.

Ich bereitete mir daher 1 Liter $^{n}/_{750}$-Lösung, verwandte für jede einzelne Schichtendicke 2mal frische Lösung und belichtete eine jede 1 Minute lang. Auf der Spektralplatte muß dies natürlich dieselbe Wirkung hervorbringen, als wenn die nicht lichtempfindlich gedachte Lösung 2 Minuten belichtet wird.

Hinsichtlich der Bestimmungen der molekularen Extinktionen muß auf die Arbeit von Martens-Grünbaum[1]) verwiesen werden.

Der Spektralphotometer von König, in der Neukonstruktion von Martens-Grünbaum, gestattet nicht eine Verschiebung des Absorptionsbandes, sondern unter Verwendung monochromatischen Lichtes seine Intensität an einer oder mehreren Stellen genau zu messen.

Als Lichtquelle diente eine Quecksilberlampe von

---

[1]) Ann. Phys. IV, **12,** 984 (1903).

Schott und Genossen, Jena. Die Farben und Wellenlängen der benutzten Linien sind folgende:

436 $\mu\mu$ blau Hg
404 $\mu\mu$ violett Hg.

Die Ablesung geschah in der von Martens-Grünbaum vorgeschlagenen Weise. Die jeweilig notwendigen Schichtendicken und Konzentrationen ergaben sich jedenfalls aus den von diesen Formen gegebenen Anweisungen. Jede Substanz wurde in 2 verschiedenen Lösungen gemessen, deren zweite aus der nochmals umkristallisierten Substanz der für die 1. Lösung verwandten bereitet wurde. Die Ablesung der Winkel erfolgte dreimal in allen 4 Quadranten. Aus dem Mittelwert wurde dann schließlich die molekulare Extinktion berechnet.

Jede Säure und jedes ihrer Derivate wurden im gleichen Lösungsmittel gemessen. Diejenigen Lösungsmittel, die etwa als Kristallflüssigkeit eines der Körper fungieren können, blieben ausgeschlossen.

VIII. Verhalten der Hydrazone gegen Natronlauge, Ammoniak und Schwefelsäure.

Je 50 Milligramm der verschiedenen Säurehydrazone wurden

a) in Natronlauge und Äther und
b) in Ammoniak und Äther gelöst.

Die Ätherlösungen wurden abgeblasen und die Salzlösungen mit Essigsäure gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, das Filtrat abermals mit Äther ausgezogen und die Ätherlösung abgeblasen. Alle Rückstände wurden schließlich gewogen und zu identifizieren versucht.

Die hierbei erhaltenen Resultate sind folgende:

Die Phenyl- und Bromphenylhydrazone lösen sich sämtlich in kalter Natronlauge und zwar mit gelber Farbe, doch tritt hier stets Zersetzung ein, was sich äußerlich durch Dunkeln der Lösungen kundtut. Die Natriumsalze sind

meist schwer löslich. Aus den alkalischen Lösungen fällt Essigsäure braune stickstoffhaltige amorphe Massen. Wurde sofort nach der Auflösung gefällt, so waren dieselben heller; in einigen Fällen, nämlich bei den Bromphenylhydrazonen der Phenylindonessigsäure und der Ketofluoren-4-karbonsäure, konnte dann nach Extraktion der Verunreinigungen die ursprüngliche Substanz zum Teil wiedergewonnen werden. In allen Ätherauszügen waren ebenfalls braune amorphe Massen enthalten, die aber ihrer geringen Menge wegen nicht untersucht werden konnten.

In kaltem Ammoniak lösen sich die monosubstituierten Hydrazone ebenfalls mit gelber Farbe. Die Ammoniumsalze sind leichter löslich als die Natriumsalze. Die Lösungen verändern sich hier beim Stehen nicht und verhalten sich daher anders als die alkalischen Lösungen. Beide Ätherauszüge hinterlassen hier fast keinen Rückstand und aus den ammoniakalischen Lösungen werden mit Essigsäure die ursprünglichen Substanzen in fast unveränderter Menge gefällt.

Die Diphenyl- und Methylphenylhydrazone sind in kalter überschüssiger Natronlauge mit roter Farbe löslich. Auch hier sind die Natriumsalze schwer löslich und außerdem in sehr verdünnter Lauge viel löslicher als in konzentrierter. Alle Ätherauszüge sind gelb und hinterlassen hier fast keinen Rückstand. Die Lösungen sind hier längere Zeit beständig als bei den monosubstituierten Hydrazonen. Bei den Natriumsalzlösungen der Hydrazonchrysoketonkarbonsäuren wird allmählich durch Hydrolyse die Chrysoketonkarbonsäure zurückgebildet. Aus allen Lösungen wurde nach 1stündigem Stehen mit Essigsäure die ursprüngliche Substanz in fast unveränderter Menge gefällt.

Gegen kalte Ammoniaklösung verhalten sich die disubstituierten Hydrazone wie gegen kalte Natronlauge, nur sind die Ammoniumsalze löslicher als wie die Natriumsalze.

Gegen Schwefelsäure zeigen die monosubstituierten Hydrazone ebenfalls ein anderes Verhalten als die disubstituierten. Während die Schwefelsäurelösungen der ersteren

auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung rot werden, färben sich die letzteren, sofern sie nicht schon violett sind, violett. Nach den Ansichten von v. Pechmann[1]) zeigt die von Bülow[2]) zuerst aufgefundene Reaktion an, daß die disubstituierten Hydrazone echte Hydrazone sind, die sogenannten monosubstituierten Hydrazone aber nicht. Da nun aber von Pechmann und andere Forscher[3]) auf Grund weiterer Versuche viele Ausnahmen von dieser Regel gefunden haben, möchte ich aus den verschiedenen Färbungen keine Schlüsse auf die etwaige Konstitution der obigen Körperklassen ziehen.

---

[1]) Ann. Chem. **236**, 195 (1886).

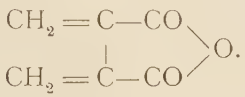
[2]) Ann. Chem. **236**, 195 (1886).

[3]) v. Pechmann, Berl. Ber. **27**, 1697 (1894); E. Fischer, Berl. Ber. **17**, 559 (1884); **19**, 1563 (1886); Ann. Chem. **236**, 116 (1886); Brunner, Wien. Monatsh. **16**, 183, 849 (1895).

2. Ein Farbenvergleich zwischen analog konstituierten Phenyl- und Styrylfulgiden.

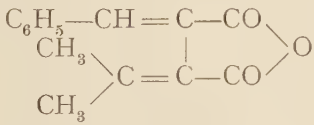
A. Allgemeiner Teil.

Die von Stobbe[1]) entdeckten Fulgide leiten sich ab von einem bisher nicht bekannten Butadiendikarbonsäureanhydrid

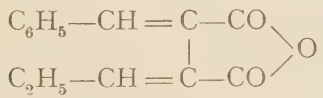


Sind die Wasserstoffatome dieses einfachsten Fulgides ganz oder teilweise durch Alkyle ersetzt, so sind diese rein aliphatischen Fulgide farblos. Treten aber Phenylgruppen an Stelle der Wasserstoffatome, so sind die Fulgilde hellgelb bis dunkelrot, je nach der Anzahl dieser Gruppen.

Das Phenyldimethylfulgid

 ist hellgelb.

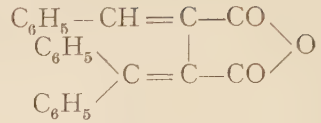
Diphenylfulgid

 zitronengelb.

---

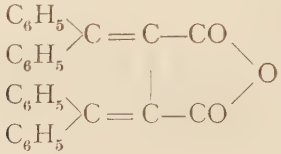
[1]) Berl. Ber. **38,** 3673, 3893, 4075, 4081 (1905); **39,** 292, 761 (1906); Ann. Chem. **349,** 333 (1900).

Triphenylfulgid



orange.

Tetraphenylfulgid

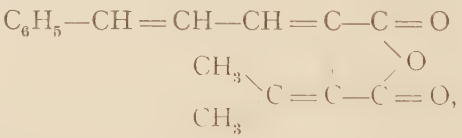


dunkelrot.

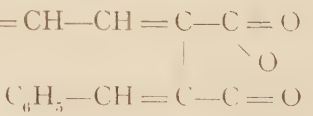
Die Absorptionsbanden der $^{n}/_{32}$-Chloroformlösungen der Fulgide verschieben sich für jedes neu hinzutretende um ca. 58 $\mu\mu$ nach dem Rot zu.[1]) Die mit dem Fulgidradikale direkt verbundenen Phenylgruppen äußern sich hier also als starke Chromophore.

Es war nun interessant, zu erforschen, ob bei den Fulgiden durch Ersatz einer Phenyl- durch eine Styrylgruppe Hypsochromie oder Bathochromie eintreten würde, d. h. ob durch Einschiebung einer neuen Doppelbindung in die Formel eines Phenylfulgides die Farbe der Verbindung mehr vertieft würde, als sie durch das Abrücken des Chromophors, der Phenylgruppe, sich erhöhen müßte.

Zu diesem Zwecke stellte ich die bisher noch unbekannten Fulgide, das $\alpha\alpha$-Dimethyl-δ-styrylfulgid



das α-Phenyl-δ-styrylfulgid



[1]) H. Stobbe, Ann. Chem. **349**, 362 (1900).

dar; ferner noch das zuerst von Fittig erhaltene α,δ-Distyrylfulgid[1])

$$C_6H_5—CH=CH—CH=C—C=O$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\;\; \diagup O$$
$$C_6H_5—CH=CH—CH=C—C=O.$$

Diese drei Verbindungen wurden dann in bezug auf ihre Körperfarbe und ihre Absorptionsspektra[2]) mit den entsprechenden Phenylfulgiden verglichen. Das Resultat ist in folgender Tabelle verzeichnet.

Gruppe	Fulgid	Körperfarbe	Beginn der Absorpt. im Violett λ_1	Totalabsorpt im Violett λ_2	Beginn der Absorpt. im Rot λ_3	Totalabsorpt. im Rot λ_4	Autor
Ia	$\alpha\alpha$-Dimethyl-δ-styrylfulgid	goldgelb	450	438	640	685	Seydel
b	$\alpha\alpha$-Dimethyl-δ-phenylfulgid	hellgelb	407	397	650	700	Lenzner
	Differenz in $\mu\mu$		43 $\mu\mu$				
IIa$_1$	aδ-Distyrylfulgid	dunkelrot[3])	—	—	—	—	Fittig
a	α-Phenyl-δ-styrylfulgid	orangegelb	500	492	640	700	Seydel
b	$\alpha\delta$-Diphenylfulgid	zitronengelb	445	433	640	700	Naóum
	Differenz in $\mu\mu$		45 $\mu\mu$				
IIIa	α-Styryl-$\delta\delta$-diphenylfulgid	rubinrot	540	530	650	690	Benary
b	α-Phenyl-$\delta\delta$-diphenylfulgid	orangerot	520	502	640	700	Kohlmann
	Differenz in $\mu\mu$		20 $\mu\mu$				

Aus dieser Tabelle ist folgendes abzuleiten:

Durch Ersatz einer Phenyl- durch eine Styrylgruppe wird die Farbe der Fulgide vertieft und zwar verschiebt sich dabei die eben sichtbare Grenze der Absorptionsbande

[1]) Fittig und Batt, Ann. Chem. **331,** 161 (1904).

[2]) Die Werte der Absorption wurden von Herrn R. Lohse in $n/_{32}$-Chloroformlösungen bei 1 cm Schichtendicke nach der oft angegebenen Methode bestimmt.

[3]) Anm.: Da das Distyrylfulgid sehr schwer löslich ist, hätte das Absorptionsspektrum nur in verdünnteren Lösungen bestimmt werden können, was jedoch zwecklos ist, da dann ein Vergleich mit den anderen Werten keinen Sinn hat.

in den Gruppen I und II um die gleiche Anzahl, nämlich um durchschnittlich 44 Wellenlängen nach dem Rot hin, bei der Gruppe III um 20 Wellenlängen.

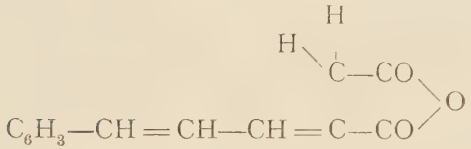
Um außerdem diese Farbvertiefung bei Ersatz eines Phenyls durch Styryl bei 2 anderen ähnlichen Verbindungen zu studieren, dehnte ich diese Untersuchungen auf die folgenden Anhydride aus:

Gruppe	Anhydrid	Körperfarbe	Beginn der Absorpt. im Violett λ_1	Totalabsorpt. im Violett λ_2	Beginn der Absorpt. im Rot λ_3	Totalabsorpt. im Rot λ_4	Autor
IVa	Cinnamenylitacons.-Anhydrid	gelblich	415	395	640	700	Seydel
b	Phenylitacons.-Anhydrid	farblos	408	393	635	695	Fittig
	Differenz in $\mu\mu$		7 $\mu\mu$				

Man bemerkt, daß auch hier durch Ersatz einer Styryl- durch eine Phenylgruppe Farbvertiefung eintritt, die eben sichtbare Grenze der Absorptionsbande rückt jedoch nur um 7 Wellenlängen nach dem Rot hin.

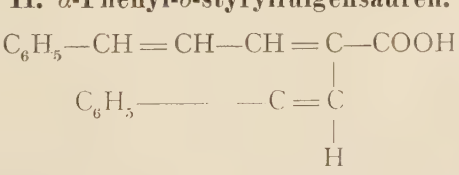
B. Experimenteller Teil.

I. Cinnamenylitaconsäureanhydrid.



Es entsteht beim Lösen der Cinnamenylitakonsäure[1]) bei gewöhnlicher Temperatur in Acetylchlorid und Verdampfen des Lösungsmittels. Schwach gelbe Tafeln mit Diamantglanz, Fp. 177° (aus Benzol). Durch Lösen in kaltem Piperidin und Fällen dieser Lösung mit kalten Säuren erhält man die Cinnamenylitakonsäure zurück. Das Anhydrid gibt schwach gelbe $^{n}/_{32}$ Chloroformlösungen. Der Wert der totalen Absorption dieser Lösung in Wellenlängen bei 1 cm Schichtendicke, der, wie des öfteren beschrieben, bestimmt wurde, ist 393 $\mu\mu$.

II. α-Phenyl-δ-styrylfulgensäuren.



Darstellung I: Aus Cinnamenylitakonsäureester[1]) und Benzaldehyd, genau nach dem von Stobbe für die Konden-

[1]) Fr. Fichter und Sylvain Hirsch, Berl. Ber. **34**, 2189 (1901).

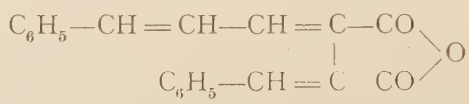
sation von Aldehyden mit Itakonsäureestern angegebenen Verfahren.[1])

Die aus der wässrigen Lösung des Reaktionsgemisches abgeschiedene feste Fulgensäure war gelblich weiß, konnte aber nicht umkristallisiert werden, da sie dabei immer amorph erhalten wurde.

Darstellung II: Aus Phenylitakonsäuredimethylester und Zimtaldehyd nach den Angaben von Stobbe und Naóum.[2])

Die Fulgensäure hat dieselben Eigenschaften wie oben, wird aber in bedeutend besserer Ausbeute erhalten.

α-Phenyl-*δ*-styrylfulgide.



Bildung I: Bei der Auflösung der Styrylphenylfulgensäure I in Acetylchlorid bei der Temperatur des Eiskochsalzgemisches. Der beim Abdunsten der Lösung in der Kälte zurückbleibende braunrote Rückstand wurde 4 Wochen unter kaltem Schwefelkohlenstoff stehen lassen.

Beide Formen des dimorphen Fulgides geben beim Lösen in kaltem Piperidin und Fällen dieser Lösungen mit kalten Säuren dieselbe Fulgensäure, die, aus Chloroform umkristallisiert, bei 105° zusammensintert und bei 110° schmilzt. Beim Liegen an der Luft wird sie gelb.

Über das rote Fulgid C und seine Beziehungen zu den anderen Fulgiden kann ich nichts berichten, da dessen Menge zu gering war.

Hierbei erhielt ich 3 verschiedenfarbige Fulgide, ein rotes A, ein orangegelbes B, und eine orangerotes C. A scheidet sich in allen Fällen aus der obigen Lösung aus;

[1]) H. Stobbe, Berl. Ber. **37**, 2241 (1904).
[2]) H. Stobbe, Berl. Ber. **27**, 2657 (1894).

B konnte beim Abdunsten der Schwefelkohlenstoff-mutterlaugen in der Kälte erhalten werden;

C schied sich beim weiteren Einengen der Mutterlaugen in sehr geringer Menge aus.

Fp. von A = 108° (glänzende durchsichtige Tafeln aus Petroläther);

Fp. von B = 126° (aus Benzol);

Fp. von C = 148° (aus Petroläther).

Analyse des orangegelben Fulgides B, Fp. = 126°:

0,1655 g Sbst.: 0,4811 g CO_2; 0,0730 g H_2O.

0,1829 g Sbst.: 0,5339 g CO_2; 0,0758 g H_2O.

$C_{20}H_{14}O_3$: Ber. C 79,47; H 4,64.

Gef. C 79,28, 79,61; H 4,90, 4,60.

A und B stellen zwei Formen eines dimorphen Fulgides dar und stehen im Verhältnis der Monotropie; denn A geht in fester Form bei allen Temperaturen bis zu — 75° in B über. Bei gewöhnlicher Temperatur verlieren die Kristalle der Form A schnell ihren Glanz und sehen verwittert aus. Eine reversible Umwandlung von B ⟶ A wurde nie beobachtet.

Die Lösungsfarbe beider Formen ist gleich und zwar intensiv gelb. Die Absorptionsspektren von $^n/_{32}$ Chloroformlösungen wurden nach der oft genannten Methode in 1 cm Schichtendicke bestimmt. Die Werte der Totalabsorption sind dann für:

A = 492 $\mu\mu$

B = 491 $\mu\mu$.

Es gilt also das Schema:

$$\underset{\text{labil}}{A} \longrightarrow \underset{\text{stabil.}}{B}$$

Bildung II. Beim Anhydrisieren der Fulgensäure II unter denselben Bedingungen wie oben erhielt ich als Hauptprodukt das orangegelbe Fulgid B (Fp. 126°) und ferner aus den Mutterlaugen ein orangerotes Fulgid D vom Fp. 108° (aus Petroläther), welches nicht identisch ist mit dem bei gleicher Temperatur schmelzenden Fulgide A.

Analyse des orangeroten Fulgides D, Fp. 108°:

0,1237 g Sbst.: 0,3598 g CO_2; 0,0541 g H_2O.
0,1008 g Sbst.: 0,2930 g CO_2: 0,0403 g H_2O.

$C_{20}H_{14}O_3$: Ber. C 79,47; H 4,64.
Gef. C 79,33, 79,28; H 4,85, 4,44.

Das Fulgid B ist schwerer löslich als das Fulgid D. B gibt dieselbe Fulgensäure wie das nach Darstellung I erhaltene Fulgid B, ferner dasselbe Absorptionsspektrum wie dieses. Das Fulgid D ist nicht identisch mit dem Fulgide A, denn sein unter denselben Verhältnissen wie bei A aufgenommenes Absorptionsspektrum ist verschieden von dem des Fulgides A. Der Wert der Totalabsorption in Wellenlängen ist

für A = 492; für D = 520.

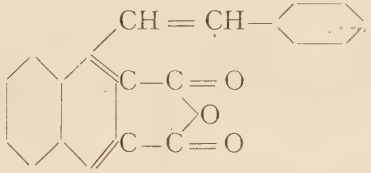
Ferner liefert das Fulgid D bei der Verseifung in der oben angegebenen Weise nicht dieselbe Fulgensäure wie A und B, sondern eine bei 95° zusammensinternde und bei 98° schmelzende Säure. Die Fulgensäuren der Fulgide B und D lassen sich in die entsprechenden Fulgide zurückverwandeln.

Belichtungen: Die Fulgide B und D wurden zunächst in fester Form belichtet. B wurde hierbei dunkler und dann allmählich heller; D wurde sogleich heller.

Hierauf wurden die beiden Fulgide in gesättigten wasserfreien Benzol- und Chloroformlösungen unter Zusatz von Jod (3 % der Fulgidmenge) durch Sonnenstrahlen belichtet. Ich beobachtete hierbei ähnliche Verhältnisse wie Stobbe und seine Schüler bei analog konstituierten Fulgiden und vielen anderen Stoffen.

Beim Belichten der Lösung des Fulgides B machte ich folgende Wahrnehmungen: Nach 2 Stunden fiel ein orangerotes Fulgid E aus. Fp. 187° (Nadeln aus Benzol). Dieses Allofulgid E lieferte beim Hydratisieren eine bei 125° schmelzende Fulgensäure, die in das Fulgid zurückverwandelt werden kann.

Wird die Suspension des Fulgides E weiter belichtet, so tritt allmählich wieder Lösung ein. Wird die Lösung des Fulgides E unter Zusatz von Jod (3 % der Fulgidmenge) belichtet, so wird das Jod zunächst absorbiert und dann wieder abgeschieden — eine Erscheinung, die von Stobbe und seinen Schülern schon oft beobachtet wurde. Nach einigen Tagen scheidet sich ein weißer neutraler Körper ab (Fp. 190° aus Benzol). Es ist wohl hier, in Hinsicht auf das Verhalten der ähnlichen Fulgide beim Belichten, der Analogieschluß berechtigt, daß der weiße Körper ein Naphtalinderivat, nämlich das Photoanhydrid von der Formel

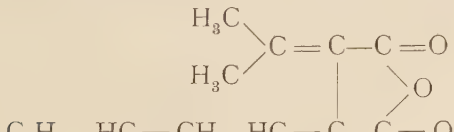


ist.

Aus der Lösung des Fulgides D schied sich beim Belichten kein Allofulgid aus, wohl aber nach einigen Tagen das neutrale weiße Photoanhydrid, dessen geringe Menge hier keine weiteren Untersuchungen gestattete.

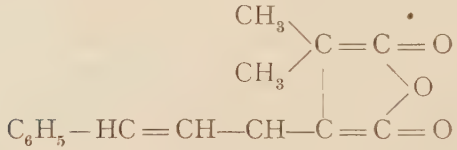
Die Oxydationen der Fulgide A, B, D, E und des Photoanhydrids geschahen in alkalischen Lösungen mittels 3 %iger Kaliumpermanganatlösung, welche einmal zu der heißen und einmal zu der kalten Fulgidlösung tropfenweise zugegeben wurde. Die beobachteten Erscheinungen waren in allen Fällen gleich. Die Kaliumpermanganatlösung wurde anfangs sofort, am Ende der Reaktion langsamer entfärbt, wobei immer Benzaldehyd- und Zimtaldehydgeruch auftraten. Bei der Oxydation in der Wärme herrschte der Ester vor, bei der Oxydation in der Kälte der Letztere.

III. *αα*-Dimethyl-*δ*-styrylfulgensäuren.



Darstellung: Da durch Kondensation von Cinnamenyl-itakonsäureester und Aceton nur undefinierbare amorphe Massen erhalten wurden, die auch nach dem Anhydrisieren kein einheitliches festes Produkt lieferten, kondensierte ich Terrakonsäureester[1]) und Zimtaldehyd nach dem oben angegebenen Verfahren. Die aus der wässrigen alkalischen Lösung des Reaktionsgemisches abgeschiedene feste, gelblichweiße Fulgensäure erwies sich als ein Gemisch, das in 2 verschiedene Fulgensäuren zerlegt werden konnte. Beim Kochen mit Benzol, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff wurde die weiße Säure B vom Fp. 170°—173° (unter Zersetzung) ausgezogen, während aus dem Rest nach dem Umkristallisieren aus 75 %igem Alkohol die Säure A in gelblichweißen Rhomboedern vom Fp. 223° (unter Zersetzung) erhalten wurde.

aa-Dimethyl-*δ*-styrylfulgide.



Es wurden 2 verschiedenfarbige Fulgide, nämlich ein goldgelbes A, und ein orangegelbes B, erhalten.

Bildung: Beim Kochen des Fulgensäuregemisches mit Eisessig fiel das Fulgid A in großen goldgelben glänzenden Nadeln aus, die sich beim Abkühlen vermehrten, Fp. 203° (aus Benzol). Aus dem Filtrat fällte Wasser eine amorphe Säure, die sich mit Eisessig nicht mehr veränderte, jedoch nach 3stündigem Kochen mit Acetylchlorid und nachherigem Abdampfen des Lösungsmittels eine braune Kristallmasse hinterließ, aus der nach dem Umkristallisieren aus Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Äther und Petroläther das Fulgid B erhalten wurde, Fp. 123°.

[1]) R. Vetterlein, Inaug.-Diss., Heidelberg 1904, p. 19—20.

Fulgid A vom Fp. 203°

0,1961 g Sbst.: 0,5437 g CO_2; 0,1020 g H_2O.
0,1021 g Sbst.: 0,2839 g CO_2; 0,0514 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_3$ Ber. C 75,59 H 5,51
Gef. C 75,61; 75,83 H 5,78; 5,59.

Fulgid B vom Fp. 123°.

0,1798 g Sbst.: 0,4980 g CO_2; 0,0888 g H_2O.
0,1237 g Sbst.: 0,3421 g CO_2; 0,0625 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_3$ Ber. C 75,59 H 5,51
Gef. C 75,54; 75,42 H 5,49; 5,61.

Das Fulgid A ist schwerer löslich als das Fulgid B. Die Fulgide A und B können nach der oben angegebenen Methode in die Fulgensäuren A bezw. B umgewandelt werden. Die Werte der Totalabsorption in Wellenlängen, die unter denselben Verhältnissen wie oben bestimmt wurden, sind für

$$A = 449,\ B = 438,$$

die des Beginns der Absorption für

$$A = 455,\ B = 450.$$

Gegenseitige Beziehungen der Fulgensäuren und Fulgide.

Die prozentualen Mengen der beiden Säuren bei 2 verschiedenen Darstellungen waren äußerst verschieden. Daher ist die Annahme berechtigt, daß synthetisch nur die eine Säure entsteht und sich zum Teil in die andere umwandelt. Unterstützt wird diese Ansicht dadurch, daß die bei 223° schmelzende Säure beim Liegen nach $^1/_4$ Jahr unscharf bei 195° schmolz. Sie wurde jetzt auch nur zum Teil durch 80%ige Essigsäure in das Fulgid B (Smp. 203°) umgewandelt, der Rest wurde aus dem Filtrat mit Wasser als Fulgensäure A (Smp. 170—173°) gefällt. Auf eine Umwandlung in Lösung durch Sonnenstrahlen wurde wegen der leichten

Verharzung der Säuren verzichtet. Die Fulgide ließen sich durch die bekannten Methoden[1]) direkt nicht ineinander überführen, wohl aber indirekt über die Säuren hinweg.

Versuch I. Fulgid A (Smp. 203):

mit Piperidin → Säure A (Smp. 223°),
mit Acetylchlorid von 0° → Fulgid A (Fp. 203°),
beim Kochen mit Na_2CO_3-Lösung → Säure A (Fp. 203°).

Versuch II. Fulgid B (Smp. 123°):

mit wässr. Piperidin → Fulgensäure B (Smp. 170–173°),
mit siedendem CH_3COCl → Fulgid B,
mit siedender Na_2CO_3-Lösung → Fulgensäure B.

Versuch III. Fulgensäure A (Smp. 223°):

beim Kochen mit CH_3COCl → Fulgid B (Smp. 123°),
mit wässr. Piperidin → Fulgensäure B,
mit kochendem CH_3COCl → Fulgid B.

Belichtungen: In fester Form wurden beide Fulgide im direkten Sonnenlichte heller, der Smp. beider war gegefallen, was jedoch auf die teilweise eingetretene Verharzung zurückgeführt werden kann.

Wurden die Fulgide A und B in Benzollösungen unter Zersetzung von Jod (3% der Fulgidmenge) belichtet, so traten die üblichen Erscheinungen — Jodaufnahme und dann Abspaltung — ein. Nach 8 Wochen wurde kein Jod mehr abgespalten. Die Rückstände der Lösungen waren bei beiden Fulgiden gelblichbraune amorphe Massen. Diese wurden in Chloroform gelöst und diese Lösungen mit Petroläther partiell gefällt. In beiden Fällen fielen geringe Mengen weißer Flocken aus, die sich als Säuren erwiesen.

Die Säure aus dem Fulgid A schmolz bei 163–170°. Sie wurde durch wiederholtes Lösen in Chloroform und

[1]) Kretzschmar, Inaug.-Diss., Leipzig 1907.

partielles Fällen mit Petroläther gereinigt, schmolz dann bei 167—170° und löste sich in Acetylchlorid mit gelber Farbe auf. Sie ist also mit der Fulgensäure B identisch.

Die Säure aus dem Fulgid B schmolz ganz unscharf. Es konnten aus derselben auf die gleiche Weise wie aus dem synthetisch erhaltenen Säuregemisch die Fulgide A und B erhalten werden. Sie wird also dadurch als ein Gemisch der Fulgensäuren A und B charakterisiert.

Die Oxydation der beiden Fulgide geschah wie oben. Die Kaliumpermanganatlösung wurde dabei auch hier zuerst sofort, später langsamer entfärbt, wobei am Anfang Benzaldehyd-, dann Zimtaldehydgeruch auftrat.

Anhang.

Nachdem Stobbe und Niedenzu[1]) an den beiden stereoisomeren Benzaldesoxybenzoinen festgestellt hatten, daß durch verschiedene räumliche Gruppierung der Chromophore das eine Isomere farbig, das andere farblos sein kann, sind in der Folgezeit mehrere solcher Fälle bekannt geworden.[2])

Fichter und Hirsch[3]) haben nun einen weißen, und Fittig und Batt[4]) einen goldgelben Kohlenwasserstoff dargestellt, denen beiden sie die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5—CH=CH—CH=CH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5—CH=CH—CH=CH \end{array}$$

zuerkennen.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Stobbe studierte ich daher die Isomerieverhältnisse dieser beiden Oktatetrene. Es war die Annahme berechtigt, daß sich der eine Kohlenwasserstoff in den anderen würde umlagern lassen. Da nun die beste und einfachste Methode in solchen Fällen auf der Einwirkung des Lichtes auf die festen und gelösten Stoffe beruht und da, falls die Isomerisierung auf diesem Wege in der einen oder anderen Richtung gelingt, der Beweis für die Stereoisomerie der Verbindungen erbracht ist, belichtete ich die beiden genannten Kohlenwasserstoffe in fester Form und in Lösung im direkten Sonnenlichte.

---

[1]) Berl. Ber. **34,** 3897 (1901).

[2]) Vgl. H. Stobbe, Ann. Chem. **349,** 344 (1900).

[3]) Berl. Ber. **34,** 2189 (1901).

[4]) Ann. Chem. **331,** 165 (1904).

Belichtungsversuche am gelben Kohlenwasserstoff.

α) Bei Gegenwart von Luft.

a) In Lösung: Beim Belichten der gelben Naphtalin- oder Cumollösung mit direkten Sonnenstrahlen Farbaufhellung, später Bräunung. Rückstand der Lösungen Harz, nichts Einheitliches isolierbar. Eine Chloroformlösung unter Zusatz von Jod (4% der Kohlenwasserstoffmenge) lieferte dasselbe Resultat.

b) In fester Form: Wird der Kohlenwasserstoff an den Wänden eines Kolbens in äußerst feine Verteilung gebracht (durch Schwenken und Verdampfen seiner Chloroformlösung), der Kolben verschlossen und durch direkte Sonnenstrahlen belichtet, so nimmt man Bräunung und Benzaldehydgeruch wahr und kann im Rückstand Benzoesäure nachweisen. Im Dunkeln ist das Diphenyloktatetren beständig, die Oxydation ist also eine Lichtwirkung.

β) Bei Luftabschluß.

a) In Lösung: Eine jodhaltige Chloroformlösung lieferte nach 4wöchentlicher Belichtung unter luftfreiem Kohlensäuregas und nach dem Abdampfen des entjodeten Lösungsmittels eine braune Masse, aus der durch fraktionierte Kristallisation mit Benzol-Petroläther das weiße isomere Diphenyloktatetren gewonnen wurde.

b) In fester Form: Der wie oben in feine Verteilung gebrachte Kohlenwasserstoff wandelte sich beim 3monatlichen Belichten und Kohlensäuregas in eine braune Masse um, die die Täfelchen des weißen Isomeren enthielt.

Beim Belichten des weißen Kohlenwasserstoffs bei Gegenwart von Luft erfolgt ebenfalls Oxydation zu Benzaldehyd resp. Benzoesäure. Eine Umwandlung des weißen in den gelben Kohlenwasserstoff habe ich nie beobachtet.

Aus diesen Versuchen ist folgendes abzuleiten:

Die beiden Kohlenwasserstoffe sind stereoisomer und zwar geht bei Luftabwesenheit im Lichte immer der gelbe in den weißen über. Bei Gegenwart von Luft und Licht werden die Diphenyloktatetrene oxydiert.

Experimentelles.

Das weiße Diphenyloktatetren wurde als Nebenprodukt bei der Darstellung der Cinnamenylitakonsäure nach dem Verfahren von Fichter und Hirsch erhalten. Fp. 124° (durchsichtige Tafeln aus Benzol).

0,1962 g Sbst.: 0,6554 g CO_2; 0,1236 g H_2O.

$C_{20}H_{18}$: Ber. C 93,02; H 6,98
Gef. C 92,81; H 7,13.

Der Kohlenwasserstoff fluoresziert bereits in fester Form stark blau. Er wird durch Schütteln mit einer kalten bezw. warmen sodaalkalischen Permanganatlösung unter Entwicklung eines Benzaldehydgeruches bezw. Bildung von Benzoesäure oxydiert.

Das goldgelbe Diphenyloktatetren ist eingehend von Fittig und Batt untersucht worden. Den bisherigen Angaben ist folgendes hinzuzufügen: Die Ausbeute ist nach dem Fittigschen Verfahren sehr gering, wurde aber dadurch verbessert, daß die Ingredentien langsam und bei der Temperatur des Eiskochsalzgemisches vermischt wurden und, nach 24stündigem Stehen bei dieser Temperatur, 10 Stunden auf 90° erwärmt wurden. (Fittig mischte bei gewöhnlicher Temperatur und erwärmte sofort 20 Stunden auf 90°).

Der gelbe Kohlenwasserstoff fluoresziert in fester Form grün und wird durch Permanganat ebenso oxydiert wie sein weißes Isomeres.

Vita.

Ich, Siegfried Seydel, evang.-luther. Konfession, wurde am 6. Januar 1885 zu Crimmitschau i. S. geboren, besuchte daselbst von Ostern 1895 bis Ostern 1901 die Realschule und verließ dieselbe mit dem Einjähr.-Freiw.-Zeugnis. Von Ostern 1901 bis Michaelis 1904 studierte ich Chemie an der Königlichen Gewerbe-Akademie zu Chemnitz und erhielt das Reifezeugnis. Von Michaelis 1904 bis Michaelis 1908 studierte ich Chemie an der Universität Leipzig, woselbst ich im Frühjahr 1905 das anorganische, im Frühjahr 1906 das organische Verbandsexamen bestand. Ich besuchte die Praktika und Vorlesungen der Herren Hantzsch, Stobbe, Wiener, Zirkel, Credner und Bücher.